

**Untersuchungen über Kinetik und Mechanismus
der Oxidation von p-Phenylendiaminen
mit Halogenen**

von

Martin Albert Borchardt

aus

Coburg

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Untersuchungen über Kinetik und Mechanismus der Oxidation von p-Phenylendiaminen mit Halogenen

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Martin Albert Borchardt

aus

Coburg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 22.12.1976

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr.E.Schweizer

Erstberichterstatter: Professor Dr.W.Jaenicke

Zweitberichterstatter: Professor Dr.K.Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1974 bis August 1976 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg bei Herrn Prof. Dr. W. Jaenicke ausgeführt.

Ihm danke ich an dieser Stelle für das interessante Thema, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen und sein großes Interesse an der Arbeit.

Besonders danken möchte ich Herrn Dr. U. Nickel für die vorbildliche Betreuung und Unterstützung, für viele wertvolle und anregende Diskussionen sowie für das herzliche Arbeitsverhältnis.

Mein Dank gilt auch Herrn Dr. G. Loos für die Herstellung einer Reihe von Substanzen, sowie den Lehramtskandidaten R. Göhl und P. Basler, und Frau E. Haase für Unterstützung bei den Messungen, sowie nicht zuletzt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die großzügige Gewährung eines Stipendiums.

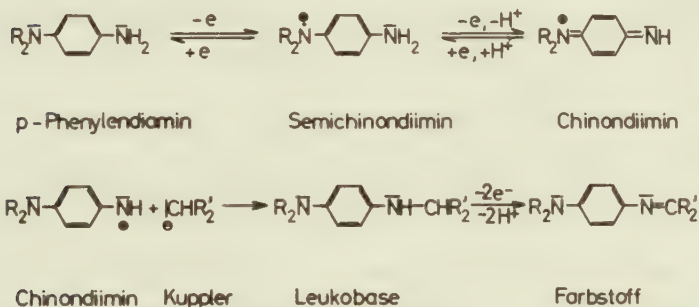
Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Experimentelles	6
2.1. Die Strömungsapparatur	6
2.2. Das Spektralphotometer	11
2.3. Auswertemethoden	11
2.4. Verwendete Substanzen	13
2.4.1. p-Phenylendiamine	13
2.4.2. Halogene	13
2.5. Ansatz der Lösungen	15
3. Übersicht über die Entwickler	16
3.1. PPD-Derivate	16
3.2. Die Protonierung der PPD-Derivate	20
3.3. Die Deaminierung	22
4. Die Oxidation der p-Phenylendiamine mit Halogenen	23
4.1. Die Oxidation mit Jod	23
4.1.1. Ermittlung der Reaktionsordnung	26
4.1.2. Kinetik und Mechanismus	32
4.2. Die Oxidation mit Brom	43
4.2.1. Kinetik	43
4.2.2. Die Natur des Zwischenprodukts	49
4.2.3. Mechanismus	51
4.3. Die Oxidation mit Chlor	57
4.3.1. Kinetik	57
4.3.2. Mechanismus	61

	Seite
4.4. Vergleich der Oxidation durch Chlor, Brom und Jod	63
5. Die Synproportionierung	65
5.1. Die Lage des Gleichgewichts	66
5.1.1. Abhängigkeit der Lage vom Verhältnis $\text{PPD}:\text{J}_2$	66
5.1.2. pH-Abhängigkeit der Gleichgewichtslage	68
5.2. Aufstellung des Geschwindigkeitsgesetzes	70
5.2.1. Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit	70
5.2.2. Abhängigkeit vom pH-Wert und Puffer	71
5.3. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten	78
5.4. Mechanismus	83
5.5. Die Disproportionierung	95
6. Fehlerbetrachtung	97
6.1. Meßgenauigkeit	97
6.2. Auswertegenauigkeit	98
7. Zusammenfassung	102
8. Literaturverzeichnis	105

1. Einleitung und Problemstellung

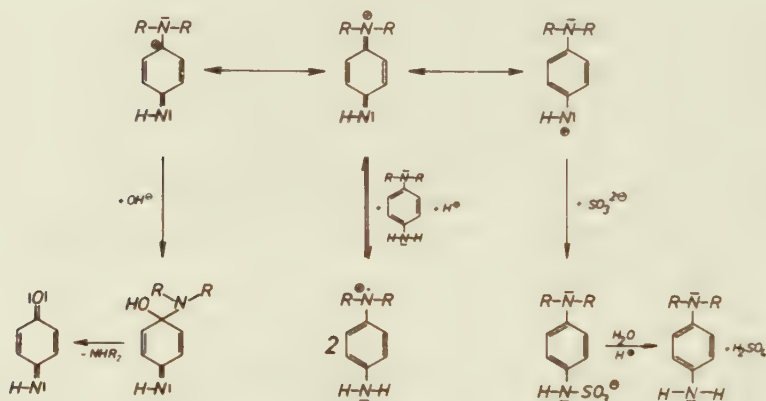
Beim Entwicklungs- und Farbbildungsprozeß in der Farbphotographie nehmen substituierte p-Phenylendiamine (PPD) und deren Oxidationsprodukte, die Chinondiimine (QDI) eine zentrale Stellung ein. Während bei der Schwarzweißphotographie die oxidierten Entwickler, meist Chinon oder Chinonmonoimin, nicht mehr benötigt werden, erfolgt die Farbbildung durch Kupplung der Chinondiimine mit geeigneten Kupplern, die z.T. der photographischen Schicht vorher zugesetzt wurden. Dabei werden die Chinondiimine direkt am Ort der Belichtung durch Oxidation mit Ag^+ -Ionen aus den als Entwickler verwendeten p-Phenylendiaminen erzeugt. Der Mechanismus der Farbkupplung, die mit Naphtholen und Substanzen mit aktiven Methylengruppen (CH-aziden Verbindungen) erfolgt, wurde bereits ausführlich untersucht /1/,/2/,/3/,/4/,/5/,/6/.



Schema 1 Farbstoffbildung aus Chinondiimin und Kuppler

Durch die große Reaktionsfähigkeit der Chinondiimine bedingt, kommt es bei der Farbkupplung zu unerwünschten Nebenreaktionen, die die Farbausbeute erheblich vermindern und zu Schleiern führen. Am wichtigsten sind die Semichinondiiminbildung aus Chinondiimin und unverbrauchtem Entwickler /3/,/7/,/8/, die Deami-

nierung in alkalischem Milieu /9/,/10/,/11/ und die Reaktion des Chinondiimins mit Antioxidantien, die der Entwicklerlösung zum Schutz vor Luftoxidation zugesetzt werden müssen /12/,/13/.



Schema 2 Einige Reaktionsmöglichkeiten des Chinondiimins

Aus diesem Grund sind Untersuchungen über Kinetik und Mechanismen der Reaktionen des Chinondiimins sehr wichtig.

Besonders schwierig hierbei ist, daß nur die wenigsten Chinondiimine in Substanz herstellbar sind. Im allgemeinen müssen sie unmittelbar vor der Verwendung erzeugt werden, da sie auch in wäßriger Lösung sehr instabil sind. Die Untersuchung der Deaminierung ergab für die Haltbarkeit der Chinondiiminlösungen als günstigsten pH-Bereich etwa 5-6, abhängig von der Art der Substituenten des p-Phenylendiamins/14/. Damit stellte sich als erstes das Problem, Methoden zu finden, um QDI in diesem pH-Bereich möglichst quantitativ herzustellen.

Bisher wurde als Oxidationsmittel hauptsächlich $K_3[Fe(CN)_6]$ verwendet /1/,/5/,/6/. Dieses oxidiert aber nur bei $pH > 9$

quantitativ; dort stört jedoch bereits die alkalische Deaminierung des QDIs. In saurerem Gebiet führt die Oxidation nur zu einem Gleichgewicht /15/. Dieses stellt sich auch nach einem pH-Sprung nach vollständiger Oxidation von pH 9 abwärts nach pH 6 oder tiefer sehr rasch ein, indem nun $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ durch QDI wieder oxidiert wird. Da die Gleichgewichtslage naturgemäß von den Konzentrationsverhältnissen der beteiligten Stoffe abhängt, liefert die Oxidation mit Hexacyanoferrat (III) keinen günstigen Ausgangspunkt für die Untersuchung von Folgereaktionen des Chinondiimins.

Z.T. wurde auch mit $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ gearbeitet /2/. Dieses oxidiert jedoch so langsam, daß im Verlauf der Oxidation bereits Zersetzung des anfangs gebildeten QDIs eintritt. Rasche Folgereaktionen sind so nicht zu untersuchen.

Überhaupt zeigte sich, daß kein Zusammenhang besteht zwischen Oxidationskinetik und Normalpotential des Oxidationsmittels, denn sonst müßte $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($E^\circ = 0,56\text{V}$) viel langsamer reagieren als $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ($E^\circ = 2,01\text{V}$). Genau das Gegenteil ist aber der Fall.

Weiterhin wurde die Oxidation mit Cer(IV)-Ionen untersucht /16/, /17/, die jedoch nur in stark saurer Lösung stabil sind. Unter solchen Reaktionsbedingungen oxidiert Cer(IV) sehr rasch und quantitativ; das so gebildete QDI deaminiert aber in Sekundenschnelle zu Chinonmonoimin /14/, weshalb Cer zur QDI-Herstellung ungeeignet ist.

KMnO_4 oxidiert zwar ebenfalls rasch /18/, z.T. fällt dabei jedoch MnO_2 aus. Wegen des offensichtlich sehr verwickelten Reaktionsablaufs und möglicher katalytischer Effekte der Mn-Ionen /19/ wurde KMnO_4 bisher kaum als Oxidationsmittel zur QDI-Herstellung verwendet.

In der photographischen Schicht erfolgt die Oxidation mit Ag^+ . In homogener wäßriger Phase ist dieser Weg nicht gangbar, da die Reaktion nur relativ langsam verläuft und da das

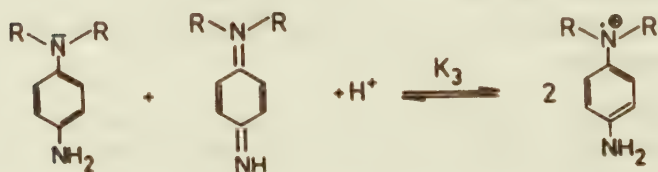
kolloidal ausfallende Silber durch Trübung der Lösung die spektroskopische Untersuchung von Folgereaktionen des ODI's erheblich stört und außerdem katalytisch wirkt /14/.

Eine elegante Methode zur Herstellung von QDI ist die Blitzlichtphotolyse von Aziden /15/. Damit ist aber nur selten die quantitative Herstellung von QDI möglich, ganz abgesehen von der schwierigen Darstellung der Azide.

Als einer der ersten untersuchte um 1940 L. Michaelis den Oxidationsmechanismus der p-Phenylendiamine /7/, /20/. Als Oxidationsmittel verwendete er dabei Brom. Er untersuchte damals nur das Synproportionierungsgleichgewicht zwischen PPD, QDI und Semichinondiimin und interessierte sich weder für die Kinetik noch für Verfahren zur quantitativen Herstellung von QDI. In der Folgezeit wurde Brom nicht mehr als Oxidationsmittel verwendet, vielleicht wegen der schwierigen Handhabung. Dabei sind Brom und auch die anderen Halogene besonders interessant, da ihre Reduktionsprodukte Cl^- , Br^- und J^- im Gegensatz zu Ag, Mn-Ionen und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ die Untersuchung von Reaktionen des QDI's meist nicht stören.

Ziel dieser Arbeit war, die Eignung der Halogene Cl_2 , Br_2 und J_2 zur Herstellung von QDI zu prüfen und die Kinetik und den Mechanismus der Oxidation zu klären (Abschnitt 4).

Wie seit den Arbeiten von Michaelis /7/, /20/ bekannt ist, stehen p-Phenylendiamin und Chinondiimin in einem Synproportionierungsgleichgewicht mit Semichinondiimin.



Schema 3 Synproportionierungsgleichgewicht von p-Phenylendiamin mit Chinondiimin

Die Einstellung dieses Gleichgewichts erfolgt so schnell, daß sie nur mit besonderen Methoden, z.B. Relaxationsverfahren /21/ oder der Strömungsmethode /22/, verfolgt und gemessen werden kann. Da sowohl während des Entwicklungsprozesses in der Farbphotographie wie auch im Verlauf der Oxidation von PPD in homogener wäßriger Phase stets unverbrauchtes PPD neben QDI vorliegt, tritt als unvermeidbare Folge-reaktion der Oxidation immer Radikalbildung auf, besonders bei $\text{pH} < 9$. Diese stört die kinetischen Untersuchungen über andere Reaktionen des QDIs, z.B. die Reduktion durch Antioxidantien oder die Farbkupplung, erheblich. Um solche Reaktionen genau erfassen zu können, muß die Kinetik der Bildung und des Zerfalls des Radikals bekannt sein, was bis jetzt nur z.T. der Fall ist /15/.

Um den gesamten Reaktionsmechanismus aufzuklären, war es daher nötig, auch die Synproportionierung und die Dismutation in die Untersuchung einzubeziehen (Abschnitt 5).²

Voraussetzung der gesamten Messungen ist die Kenntnis der Protonierungsgleichgewichte der Ausgangssubstanzen und der Deaminierung der Reaktionsprodukte. Sie werden in Abschnitt 3 beschrieben.

2. Experimentelles

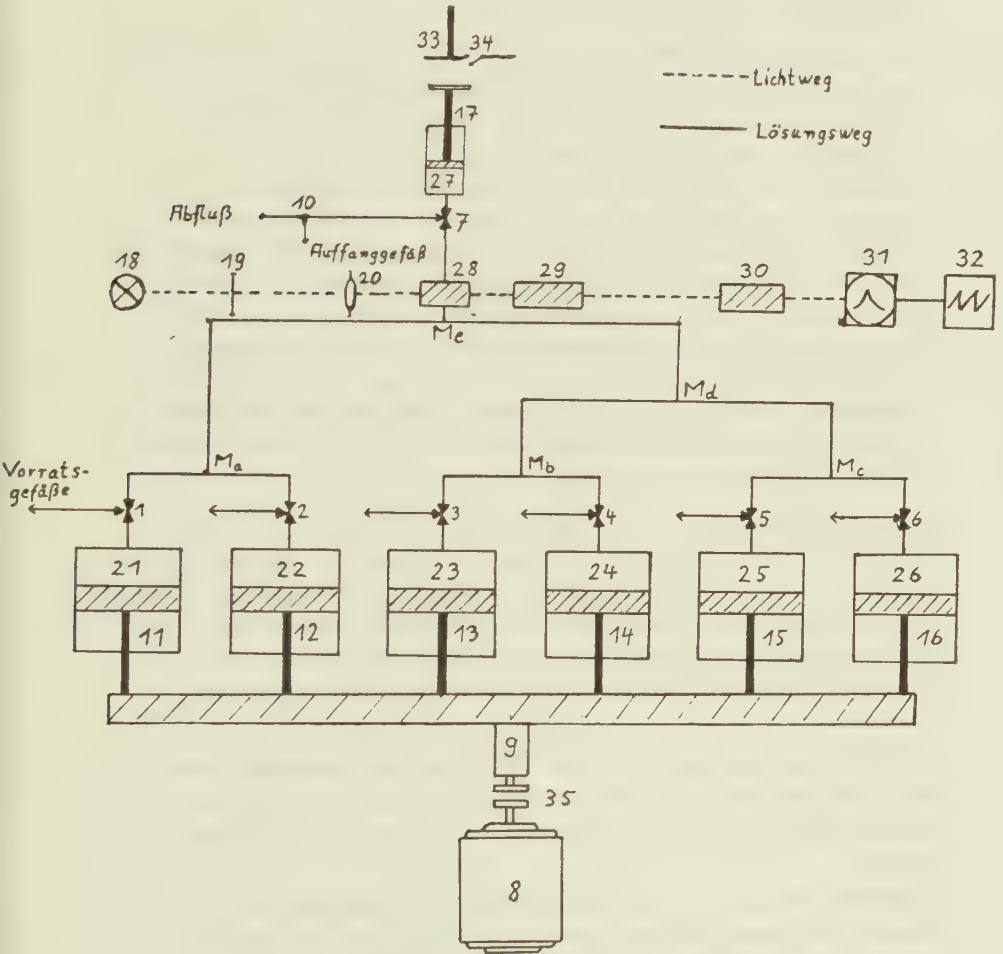
2.1. Die Strömungsapparatur

Die Strömungsmethode wurde von Hartridge und Roughton /22/ zur Untersuchung schneller chemischer Reaktionen entwickelt. Dabei werden die Reaktionslösungen in einer Mischkammer sehr schnell gemischt und dann turbulent durch eine Meßzelle geleitet. Der Reaktionsablauf wird durch eine konzentrationsabhängige physikalische Größe registriert, z.B. die Extinktion der Lösung.

Bei der einen Variante dieses Verfahrens, der Methode mit kontinuierlicher Strömung, wird bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit der Lösung deren Extinktion an verschiedenen Stellen eines Beobachtungsrohrs gemessen. Da das Alter der Lösung proportional der Entfernung von der Mischkammer ist, kann man so eine Extinktion-Zeit-Kurve erhalten. Dem Vorteil, daß selbst sehr schnelle Reaktionen meßbar sind, steht allerdings als Nachteil ein sehr hoher Lösungsmittelverbrauch gegenüber.

Dieser ist bei der zweiten Variante, der Methode mit abgestoppter Strömung, sehr gering. Hier strömt die Lösung hinter der Meßzelle in einen Auffangkolben, schiebt dessen Kolben auf einen Prellbock und kommt so abrupt zum Stillstand. Die Messung erfolgt an einer einzigen Stelle kurz hinter der Mischkammer nach dem Abstoppen der Lösung. Mit diesem, in der vorliegenden Arbeit verwendeten Verfahren kann man Reaktionen mit Halbwertszeiten von 2 msec an ohne obere Zeitgrenze erfassen, während der Anwendungsbereich des Verfahrens mit kontinuierlicher Strömung Reaktionen mit Halbwertszeiten von 0,1 msec bis max. 1 sec umfaßt.

Abb. 1 Strömungsapparatur ^{†)}



- 1 - 7 pneumatisch gesteuerte
Dreiwegventile
11-17 Kolben
21-27 Zylinder
8 Elektromotor
9 Hydraulik
10 Dreiweghahn
18 Lichtquelle
19 Blende
20 Linse

- 28 Beobachtungsraum mit
Quarzfenster
29 Monochromator
30 Photomultiplier
31 Speicheroszillograph
32 Schreiber
33 Prellbock
34 Mikroschalter
35 Magnetkupplung
 M_a - M_d Vormischkammern
 M_e Mischkammer

^{†)} Vgl. Fußnote S.8

Anhand der Abb. 1 (S.7) sollen Aufbau und Wirkungsweise der Apparatur erläutert werden.⁺

Die Apparatur gestattet die Mischung von bis zu 6 Lösungen. Durch Abwärtsbewegung der über eine Hydraulik von einem Elektromotor angetriebenen Kolben (11) - (16) werden die Lösungen aus den Vorratsgefäßen in die Zylinder (21) - (26) angesaugt. Je nach Stellung der elektrisch geschalteten, mit Preßluft betriebenen Dreiwegventile (1) - (6) werden die einzelnen Lösungen bei Aufwärtsbewegung der Kolben wahlweise zurück in die Vorratsgefäße oder in die Mischzellen gedrückt. Dabei können mehrere Vormischprozesse ablaufen, wie aus der Skizze ersichtlich ist. Diese Anordnung bietet den Vorteil, daß bei Vormischung sehr schnelle Reaktionen (z.B. pH-Wert-Änderungen) bis zum Reaktionsbeginn in der Hauptmischkammer M_e bereits abgeschlossen oder zu einem definierten Gleichgewichtszustand gelangt sind.

Das Dreiwegventil (7) steuert den Lösungsfluß hinter der Meßzelle (28). Bei Messungen nach dem Verfahren mit abgestoppter Strömung ist nur die Verbindung Meßzelle - Auffangzylinder (27) offen. Wenn dessen Kolben auf den Prellbock (33) trifft, wird der Fluß abrupt gestoppt und durch den Mikroschalter (34) gleichzeitig der Motor über die Magnetkupplung (35) ausgekuppelt.

Durch Öffnen des Ventilsystems (7) kann der Auffangzylinder entleert werden; in dieser Stellung wird die Apparatur gespült, oder Lösung zur pH-Messung am Dreiweghahn (10) abgezapft.

Außerdem können bei geöffnetem Ventil (7) Messungen mit kontinuierlicher Strömung durchgeführt werden. Da der Ort der Messung festliegt, muß hier durch Variation der Motordrehzahl die Strömungsgeschwindigkeit geändert werden, um verschieden alte Lösungen messen zu können.

♦ Die Apparatur wurde im Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen von Dr. U. Nickel entwickelt und in der Institutswerkstatt gebaut.

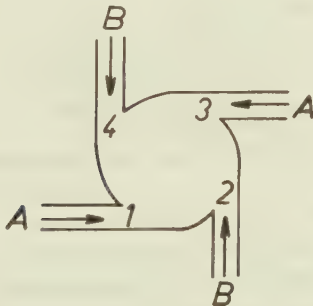
Die Apparatur besteht aus V4A-Stahl, Dichtungen und Schläuche sind aus Teflon, die O-Ringe aus Perbunan und die Fenster der Meßzelle aus Quarz. Spritzen, Misch- und Meßzelle sind mit einem Thermostatismantel aus Plexiglas umgeben.

Sämtliche Messungen zu dieser Arbeit wurden bei 25°C durchgeführt.

Zur Messung der Extinktion dient ein Lichtstrahl von etwa 1 mm Durchmesser aus einer spannungsstabilisierten Halogenlampe (12 V, 100 W)(18). Mit dem Monochromator (29) wird aus dem kontinuierlichen Spektrum der Lampe die gewünschte Wellenlänge mit einer maximalen Bandbreite von 3 nm aus dem insgesamt möglichen Bereich von 200 - 850 nm ausgefiltert. Der so erhaltene monochromatische Lichtstrahl wird dann in einem Photomultiplier (30) in elektrischen Strom verwandelt, der an einem Arbeitswiderstand Spannung erzeugt. Die zeitliche, reaktionsbedingte Änderung dieser Spannung wird von einem Digitalspeicheroszillographen registriert und von einem Schreiber ausgezeichnet.

Das Auslösen des Oszillographen (Triggerung) erfolgt beim Ausschalten der Magnetkupplung durch den Mikroschalter (34) am Auffangzylinder.

Abb. 2 Aufbau der Mischkammer



Die beiden Lösungen A und B strömen jeweils von zwei Seiten durch die Eingänge 1, 3 bzw. 2, 4 in die Kammer, wo sie turbulent gemischt werden.

Der Weg von der Misch- bis zur Meßzelle beträgt 10 mm, was bei einer Messung mit 6 Spritzen bei 1000 U/min. des Motors einer Totzeit von ca. 2 msec entspricht.

Vorratsgefäße :

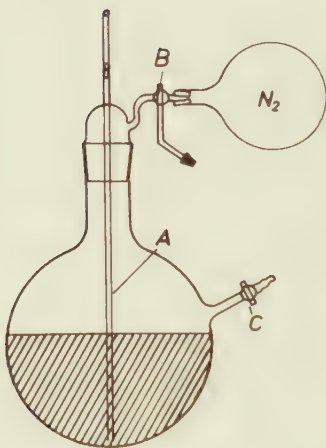


Abb. 3a Glaskolben



Abb. 3b Stahlzylinder

- a) Teflonstempel
- b) Dichtungsring (Perbunan)
- c) Führungsscheibe
- d) Entlüftungsschraube mit Griff
- e) Anschluß an die Apparatur

Abb. 3a zeigt eines der Vorratsgefäße für die Meßlösungen. Es ist ein 1 l-Rundkolben aus Duranglas, der über das Glasrohr A und einen Teflonschlauch an die Apparatur angeschlossen ist. Der Czako-Dreiweghahn B ermöglicht das Füllen des

Ballons mit nachgereinigtem Stickstoff, der zum Druckausgleich beim Ansaugen von Reaktionslösungen zur Messung nötig ist. Der Hahn C dient dem Anschluß der Stickstoffleitung, so daß auch der Wechsel der Vorratsgefäße unter Ausschluß von Luft erfolgen kann.

Um das Entweichen der Halogene in den Gasraum des Vorratsgefäßes zu verhindern, der sich durch Lösungsverbrauch im Verlauf der Messung ja vergrößert, wurde ein Zylinder aus V4A-Stahl mit beweglichem Teflonstempel konstruiert (Abb. 3b). Bei diesem tritt durch den auf der Lösungsoberfläche aufliegenden, beweglichen Kolben (a, Abb. 3b) kein Gasraum über der Lösung auf. Durch Blindproben wurde festgestellt, daß innerhalb der Verweilzeit der wäßrigen Lösungen der Halogene im Zylinder keine Reaktion mit dem V4A-Stahl erfolgte.

2.2. Messungen am Spektralphotometer

In den Fällen, wo die zu untersuchenden Reaktionen hinreichend langsam verliefen, wurden die Messungen an einem Zweistrahl-Spektralphotometer (Typ Unicam Sp 1700) der Firma Philips durchgeführt.

Dabei wurden die Reaktanden in einem Kolben unter N_2 -Atmosphäre gemischt und in die mit Argon gefüllte Küvette eingebracht. In der Vergleichsküvette befand sich das reine Lösungsmittel (H_2O , Säure oder Puffer). Nach definierter Zeit wurden dann Spektren aufgenommen.

2.3. Auswertemethoden

Die Messungen wurden z.T. nach der Halbwertszeitmethode ausgewertet; z.T. konnten auch die integrierten Zeitgesetze verwendet werden. Da bei vielen der in dieser Arbeit untersuchten Systeme aber im Verlauf der Reaktionen rasche Folgereaktionen einsetzten, waren diese Verfahren nicht immer anwendbar, weil dann die Differentialgleichungssysteme nicht mehr in geschlos-

sener Form integrierbar waren. In diesen Fällen wurde die Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit verwendet.

Dazu mußte $(\frac{dc}{dt})_{t \rightarrow 0}$ mindestens eines der an der Reaktion beteiligten Stoffe bekannt sein. Unter der Voraussetzung, daß das Lambert-Beersche Gesetz $E = d \cdot c \cdot \epsilon$ erfüllt war, genügte auch die Kenntnis von ϵ und $(\frac{dE}{dt})_{t \rightarrow 0}$, wo ϵ (l/m.cm) der molare Extinktionskoeffizient des Stoffes und d die Schichtdicke der Meßzelle in cm sind. Bei der verwendeten optischen Meßmethode erhielt man aber, da die Strömungsapparatur ein Einstrahlgerät ist, nicht Extinktionswerte, sondern Spannungsdifferenzen zwischen dem Spannungswert ohne Lichteinfall (Dunkelwert) und dem Meßwert. Wenn ΔU_0 die Differenz zwischen Dunkelwert und dem Hellwert, der Spannung bei reinem Lösungsmittel in der Meßzelle, ist, so gilt zum Zeitpunkt t

$$E_t = \log_{10} \frac{\Delta U_0}{\Delta U_t} \quad (1)$$

Es ist aber nicht nötig, zur Ermittlung von $\frac{dE}{dt}$ die $U(t)$ -Kurve in eine $E(t)$ -Kurve umzurechnen. Wegen

$$\left(\frac{dE}{dt}\right)_{t=t_0} = \frac{d}{dt} \left(\log \frac{\Delta U_0}{\Delta U_{t=t_0}} \right) = - \left(\frac{dU}{dt}\right)_{t=t_0} \cdot \frac{1}{\Delta U_{t_0} \cdot \ln 10} \quad (2)$$

erhält man den gesuchten Wert direkt aus der $U(t)$ -Kurve durch Anlegen einer Tangente im Punkt t_0 .

Für $t_0 \rightarrow 0$ ist dieses Verfahren jedoch nur bei definiertem Reaktionsbeginn anwendbar, da sonst das Anlegen der Tangente zu ungenau wird. Falls bei der Wellenlänge der Messung mehrere Substanzen absorbieren, sind mehrere Messungen bei verschiedenen Wellenlängen erforderlich, um aus $\frac{dE}{dt}$ die gesuchten Konzentrationsänderungen $\frac{dc_i}{dt}$ zu erhalten.

Dieses Verfahren wurde an berechneten Meßkurven, deren Parameter bekannt waren, überprüft. Es zeigte sich, daß diese Auswertemethode trotz ihrer Einfachheit zu sehr guten Ergebnissen führt (vgl. Kap.6).

2.4. Verwendete Substanzen

2.4.1. p-Phenylendiamine

Die meist als wäßrige Lösungen der Konzentration $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-3}$ m/l eingesetzten PPD-Derivate waren, soweit es sich um käufliche Substanzen handelte, mindestens von der Reinheitsstufe p. a.[†]. Zum Überwiegenden Teil wurden sie allerdings im Institut nach von G. Loos /13/ herrührenden Verfahren hergestellt.

2.4.2. Halogene

Die Halogene (Bezug von Fa. Merck) wurden alle in wäßriger Lösung verwendet, ihre Spektren sind aus Abb. 4 zu ersehen (S.14). Hierbei war eine Störung durch Hypohalogenit-Bildung zu berücksichtigen, wie sich aus den Gleichgewichtskonstanten der Tab. 1 ergibt /23/, /24/.

Tab. 1 Normalpotentiale der Reaktion $X_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2X^-$ und Gleichgewichtskonstanten der Reaktion $X_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + X^- + HOX$

X	$\mathcal{E}^0 (V)$	$K (m^2/l^2)$
J ₂	0,53	$2,0 \cdot 10^{-13}$
Br ₂	1,07	$7,2 \cdot 10^{-9}$
Cl ₂	1,40	$4,2 \cdot 10^{-4}$

$$K = \frac{[H^+] \cdot [X^-] \cdot [HOX]}{[X_2]}$$

Bei Jodlösungen konnte das Hypojodit vernachlässigt werden. Die Lösungen wurden aus J₂ p.a. hergestellt, wobei zur besseren Löslichkeit und zur Minderung der Flüchtigkeit des Jods KJ im Molverhältnis 1 : 3 zugegeben wurde. Zur Messung wurden Lösungen der Konzentration $1 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ m/l verwendet. Der Gehalt an J₂ wurde durch Titration mit Na₂S₂O₃-Lösung bestimmt. Da diese Bestimmung bei verdünnten Jodlösungen nicht sehr ge-

[†]) Zur Entfernung katalytisch wirksamer Schwermetallionen wurden sie im Institut aus H₂O/Äther umkristallisiert. Zur Kontrolle wurden Elementaranalysen von C, H, N angefertigt.

nau ist, wurde in der Strömungsapparatur unmittelbar vor den Messungen der tatsächliche Jodgehalt durch Umsetzung des Jods mit zehnfachem Überschuß an N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin bei pH 4 - 5 und Messung der Extinktion des dabei gebildeten Radikals ermittelt, da - wie später gezeigt wird - unter diesen Bedingungen das Jod nahezu quantitativ Radikal liefert.

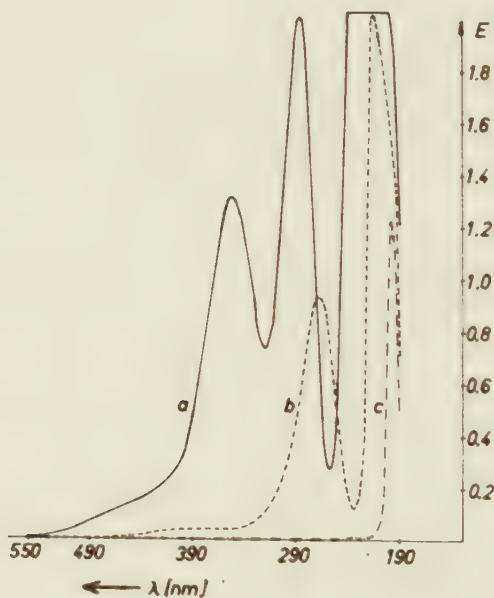


Abb. 4 Spektren der Halogene in wässriger Lösung, $c=1 \cdot 10^{-4} \text{ m/l}$.

a) $\text{J}_2 \cdot 3\text{KJ}$

b) Br_2 in $1 \cdot 10^{-2} \text{ m KBr-Lösung}$, $1 \cdot 10^{-3} \text{ m HClO}_4$

c) Cl_2 in $0,1 \text{ n HCl}$.

Um die Hypobromitbildung zurückzudrängen (Tab. 1), wurde Br_2 p.a. nicht in H_2O , sondern in $1 \cdot 10^{-3} \text{ n } \text{HClO}_4$ gelöst, die zusätzlich $1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ an KBr war. Dies ergab etwa ein Verhältnis $\text{HOBr}/\text{Br}_2 = 7 \cdot 10^{-4}$.

Um die Bildung von HOCl zu vermeiden, mußte die Konzentration an H^+ und Cl^- noch wesentlich erhöht werden. Daher wurde Cl_2 -Wasser durch Einleiten von Cl_2 -Laborgas in $0,1 \text{ n } \text{HCl}$ hergestellt, was ein Verhältnis $\text{HOCl}/\text{Cl}_2 = 4 \cdot 10^{-2}$ ergab.

Zur Messung wurden Br_2 - und Cl_2 -Lösungen der Konzentration $1 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-4} \text{ m/l}$ eingesetzt. Der Gehalt an Halogen ergab sich durch Umsetzung mit J^- und anschließende Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung.

Der gewünschte pH-Wert für die Messung wurde durch Zumischen von Puffer in der Strömungsapparatur eingestellt. Als Puffer wurden Citratpuffer für pH 3 - 6,5 und Phosphatpuffer für pH 5 - 8 verwendet, unterhalb von pH 3 HCl und HClO_4 . Die p-Phenylendiamine und die Halogene wurden meist in Wasser angesetzt. Die Pufferkapazität reichte in fast allen Fällen aus, lediglich bei der sauren Cl_2 -Lösung wurde deren HCl durch Zumischen von NaOH unmittelbar vor der Messung neutralisiert. In allen Fällen erfolgte die Oxidation dann allein durch die Halogene, da die Halbwertszeit der Bildung von OBr^- und besonders von OCl^- größer ist als die Mischzeit /25/.

Auch die p-Phenylendiamine wurden meist in Wasser oder in geeignet gepufferter Lösung angesetzt und der für die Messung gewünschte pH-Wert erst durch Vormischen mit Puffer erzeugt, um Deaminierung zu vermeiden. Die protolytischen Reaktionen sind stets schnell genug für dieses Verfahren.

2.5. Ansatz der Lösungen

Alle Substanzen mußten in sauerstofffreien Lösungen angesetzt werden, um eine unkontrollierte Oxidation der Entwickler durch Luftsauerstoff zu verhindern. Zur Entfernung des gelösten

Sauerstoffs wurde die abgemessene Menge des Lösungsmittels (entionisiertes Wasser oder Puffer) in einem 1 l-Rundkolben im Ultraschallbad unter Wasserstrahlvakuum 3 min lang entgast. Dann wurde jeweils 2 min lang N_2 eingeleitet, erneut entgast, N_2 eingeleitet und schließlich nochmals 3 min lang entgast. Der O_2 -Gehalt der so behandelten Lösungen war danach kleiner als $1 \cdot 10^{-6}$ m/l.

Durch den seitlichen Hahn C (Abb. 3a) wurde nun das Lösungsmittel mit N_2 überschichtet und im N_2 -Gegenstrom bei geöffnetem Kolben die abgemessene Menge Substanz zugegeben. Der Anschluß der Kolben an die Strömungsapparatur erfolgte ebenfalls unter N_2 -Gegenstrom.

3. Übersicht über die Entwickler

3.1. p-Phenylendiamin-Derivate

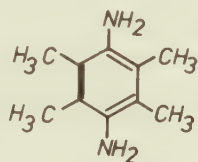
Um die Mechanismen der Oxidation und der nachfolgenden Synproportionierung klären zu können, wurden Messungen mit p-Phenylendiaminen durchgeführt, die am Stickstoff und/oder am Benzolkern unterschiedlich durch Alkylgruppen substituiert waren. Neben dem Einfluß auf die Reaktionskinetik durch Veränderung der Elektronendichte an reaktiven Zentren waren sterische Effekte der Substituenten besonders aufschlußreich. Im folgenden sind die untersuchten PPD-Derivate zusammengestellt und die im Text benutzten Abkürzungen angegeben.

Die Abkürzungen sind systematisch aufgebaut: A steht für aromatisches, S für semichinoides und Q für chinoides System. Die Substituenten an einem N stehen vor, die am anderen, p-ständigen N, hinter dem Kernsymbol. Allgemeines Symbol für einen Substituenten ist R. Methyl-Substituenten am Kern werden vor dem Kernsymbol durch eine Zahl gekennzeichnet, die ihre

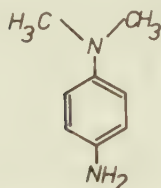
Stellung angibt. (2, 3, 5 oder 6). Beispiele sind der Zusammenstellung der verwendeten p-Phenylendiamine zu entnehmen.



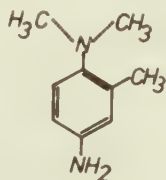
p-Phenyldiamin
(H_2AH_2)



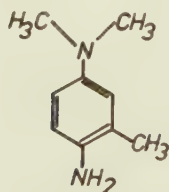
2,3,5,6-Tetramethyl-p-phenyldiamin ($H_22356AH_2$)



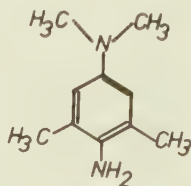
N,N-Dimethyl-p-phenyldiamin (Me_2AH_2)



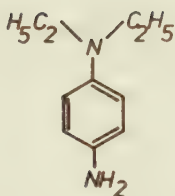
2-Methyl-N,N-dimethyl-p-phenyldiamin (Me_22AH_2)



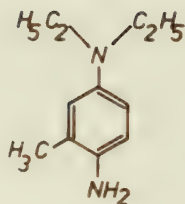
3-Methyl-N,N-dimethyl-p-phenyldiamin (Me_23AH_2)



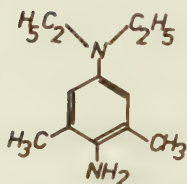
3,5-Dimethyl-N,N-dimethyl-p-phenyldiamin (Me_235AH_2)



N,N-Diäthyl-p-phenylen-
diamin (Et_2AH_2)



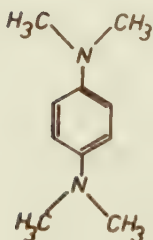
3-Methyl-N,N-diäthyl-p-phe-
nylendiamin ($\text{Et}_2\text{3AH}_2$)



3,5-Dimethyl-N,N-diäthyl-p-
phenylen-diamin ($\text{Et}_2\text{35AH}_2$)



9-Aminojulolidin (Jul)



N,N,N',N'-Tetramethyl-p-
phenylen-diamin ($\text{Me}_2\text{A}\text{Me}_2$)

In Abb. 5 sind am Beispiel des N,N-Dimethyl-PPDs die Spektren von PPD, Semichinon und Chinondiimin dargestellt. Die stark pH-Wert-abhängigen Spektren der einzelnen p-Phenylendiamine sind untereinander sehr ähnlich. Bei Einfachprotonierung resultiert ein anilinähnliches Spektrum, bei Doppelprotonierung verschwinden die Banden bei 242 und 290 nm und das Spektrum ähnelt dem des Benzols. Die Spektren der verschiedenen Chinondiimine sind in Form und Lage der Banden einander ebenfalls sehr ähnlich; lediglich bei den Semichinonen gibt es etwas größere Unterschiede, wobei die charakteristische Form aber ebenfalls erhalten bleibt.

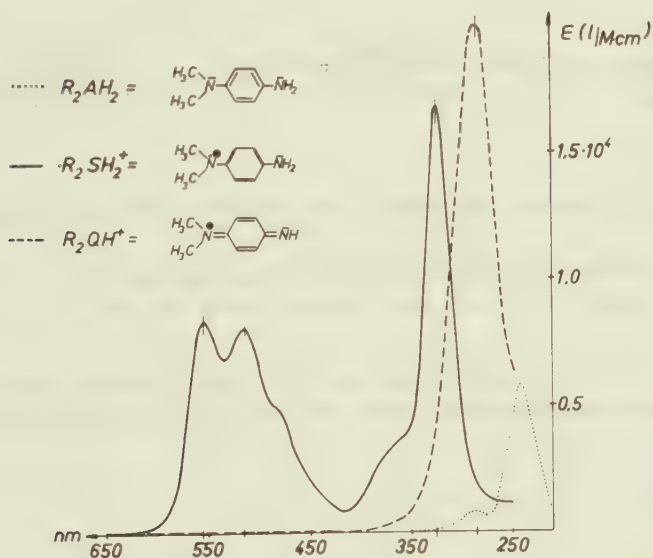
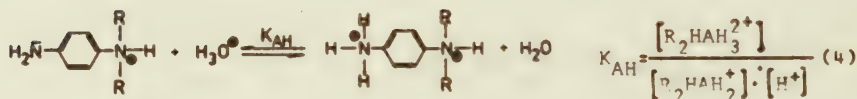
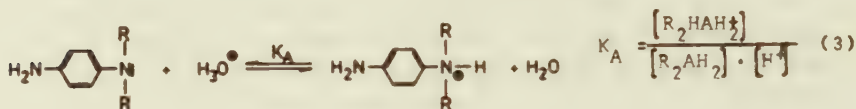


Abb. 5 Spektren von N,N-Dimethyl-PPD, N,N-Dimethyl-Semichinon und N,N-Dimethyl-Chinondiimin

3.2. Die Protonierung der PPD-Derivate

Die PPD-Derivate haben relativ stark basische Eigenschaften, weshalb sie in wäßriger Lösung protoniert vorliegen. (Schema 4)



Schema 4 Die Protonierungsgleichgewichte der p-Phenylendiamine

Wegen der stärkeren Basizität der NR_2 -Gruppe erfolgt die Erstprotonierung vorzugsweise an dieser, nicht an der NH_2 -Gruppe.

Die Konzentration an unprotoniertem PPD, $[\text{R}_2\text{AH}_2]$, ergibt sich, wenn c_0 die Gesamtkonzentration an PPD ist, unter Berücksichtigung von (3) und (4) zu

$$[\text{R}_2\text{AH}_2] = c_0 / (1 + K_A \cdot [\text{H}^+] \cdot (1 + K_{AH} \cdot [\text{H}^+])) \quad (5)$$

Sie nimmt also mit sinkendem pH-Wert sehr stark ab.

In Tab. 2 sind die K_A - und K_{AH} -Werte der verschiedenen PPD-Derivate zusammengestellt; daneben sind einige spektroskopische Daten der Semichinone und Chinondiimine angegeben, die z.T. am Spektralphotometer, z.T. an der Strömungsapparatur bestimmt wurden.

Tab. 2 K_A - und K_{AH} -Werte sowie spektroskopische Daten der untersuchten PPD-Derivate *

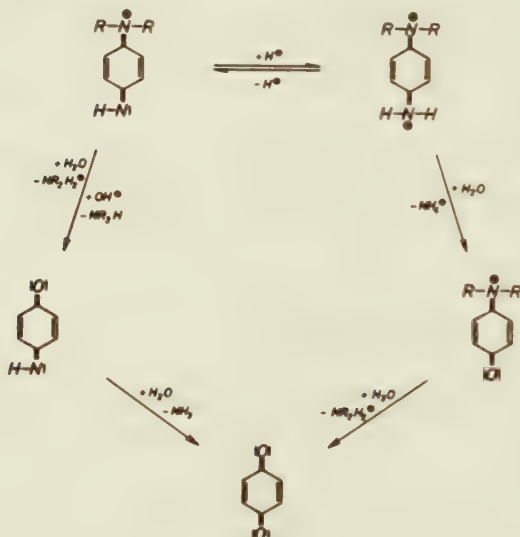
PPD	PPD		Semichinondiimin		Chinondiimin	
	K_A (1/m)	K_{AH} (1/m)	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ (1/m cm)	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ (1/m cm)
H_2AH_2	$1,00 \cdot 10^6$	$5,00 \cdot 10^2$	460		276	$(1,6 \cdot 10^4)$
$H_22356AH_2$	$7,30 \cdot 10^5$	$5,00 \cdot 10^2$	480		300	$(1,6 \cdot 10^4)$
Me_2AH_2	$2,50 \cdot 10^6$	$3,80 \cdot 10^2$	550	$1,04 \cdot 10^4$	290	$2,20 \cdot 10^4$
Me_23AH_2	$3,20 \cdot 10^6$	$3,20 \cdot 10^2$	516	$7,80 \cdot 10^3$	300	$1,80 \cdot 10^4$
Me_235AH_2	$4,00 \cdot 10^6$	$1,50 \cdot 10^2$	515	$7,00 \cdot 10^3$	300	$2,10 \cdot 10^4$
Me_22AH_2	$4,50 \cdot 10^6$	$5,00 \cdot 10^2$	550	$(7,0 \cdot 10^3)$	300	$(2,0 \cdot 10^4)$
Me_2AMe_2	$3,50 \cdot 10^6$	$7,20 \cdot 10^2$	610	$1,30 \cdot 10^4$	320	$(2,2 \cdot 10^4)$
Et_2AH_2	$1,00 \cdot 10^8$	$4,20 \cdot 10^2$	550	$1,02 \cdot 10^4$	290	$2,30 \cdot 10^4$
Et_23AH_2	$1,30 \cdot 10^8$	$3,20 \cdot 10^2$	550	$6,20 \cdot 10^3$	300	$2,20 \cdot 10^4$
Et_235AH_2	$1,60 \cdot 10^8$	$1,30 \cdot 10^2$	520	$5,40 \cdot 10^3$	300	$2,40 \cdot 10^4$
Julolidin	$2,20 \cdot 10^6$	$5,00 \cdot 10^2$	530	$(1,6 \cdot 10^3)$	300	$(2,0 \cdot 10^4)$

Die Fehlerbreite bei den K_i und ϵ_i beträgt maximal 5 %. Die eingeklammerten Werte wurden in saurer Lösung bestimmt, wobei der Fehler ± 20 % betragen kann.

*) Die Werte stammen aus unpublizierten Messungen von Dr. U. Nickel und E. Haase.

3.3. Die Deaminierung

Sowohl im Sauren wie auch im Alkalischen zerfallen die Chinondiimine in einer irreversiblen Reaktion, wobei letztlich Chinon entsteht. Das folgende Schema (5) zeigt die verschiedenen Reaktionswege /11/, /14/.



Schema 5 Die saure und alkalische Deaminierung des Chinondiimins

Im alkalischen Bereich wurde die Deaminierung von Tong untersucht /11/. Er fand, daß im pH-Bereich 8 - 12 die Reaktionsgeschwindigkeit linear von der OH⁻-Konzentration abhängt; die von ihm gemessenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Tab. 3 Geschwindigkeitskonstanten der alkalischen Deaminierung nach Tong /11/ (l/m³·sec).

PPD	Et ₂ AH ₂	Et ₂ 3AH ₂	Et ₂ 35AH ₂
log k	3,99	3,22	2,34

Die alkalische Deaminierung wird im Sauren vernachlässigbar gering. Dort erfolgt jedoch sehr rasch Deaminierung nach dem auf der rechten Seite des Schemas 5 angegebenen Weg. Dies wurde bisher immer übersehen, da hier primär die NH₂-Gruppe, nicht die NR₂-Gruppe, abgespalten wird und das entstehende substituierte Chinonmonoimin nahezu das gleiche Spektrum wie das entsprechende Chinondiimin aufweist.

Das so gebildete substituierte Chinonmonoimin zerfällt dann in einer langsameren Folgereaktion letztlich in Chinon /14/.

Von Bedeutung für diese Arbeit ist, daß Chinondiimin also ein ausgesprochenes Stabilitätsmaximum bei pH 5 - 6 besitzt, dessen Lage etwas von den Substituenten abhängt. Im Kern durch CH₃-Gruppen substituierte Chinondiimine zerfallen zumindest in saurer Lösung erheblich schneller als unsubstituierte. Die Untersuchungen in dieser Arbeit, besonders die über das Synproportionierungsgleichgewicht, konzentrierten sich daher auf den pH-Bereich 4 - 7.

4. Die Oxidation der p-Phenylendiamine mit Halogenen

4.1. Die Oxidation mit Jod

Die Oxidation von PPD-Derivaten mit Jod liefert zwei Endprodukte, eines mit Absorptionsbanden im Sichtbaren bei 500 - 600 nm und im UV bei 330 nm, und eines mit einer Bande bei ca. 290 nm (Abb. 6).

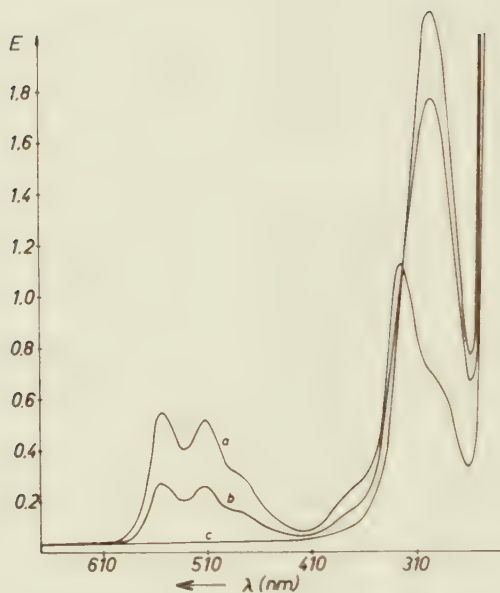


Abb. 6 Oxidation von N,N-Diäthyl-PPD mit Jod bei pH 6

$$[\text{PPD}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m/l}, [\text{J}_2] = \text{a) } 5 \cdot 10^{-5}, \text{ b) } 9 \cdot 10^{-5}, \text{ c) } 1 \cdot 10^{-4} \text{ m/l}$$

Das Mengenverhältnis der beiden Produkte hängt ab vom Verhältnis $[\text{PPD}]/[\text{J}_2]$. Bei Jod-Unterschuss wird hauptsächlich die Verbindung mit Absorption im Sichtbaren gebildet; für $[\text{J}_2] \leq \frac{1}{2}[\text{PPD}]$ entsteht überwiegend, und für $[\text{J}_2] \gg [\text{PPD}]$ nur die Verbindung mit der Bande bei ca. 290 nm.

Anhand des charakteristischen Spektrums kann die Substanz mit Absorption im Sichtbaren eindeutig als Semichinondiiminradikal (SQDI) identifiziert werden /7/, die Bande bei 290 nm

ist dem Chinondiimin (QDI) zuzuordnen, da die Spektren dieser Stoffe von der Oxidation mit anderen Oxidationsmitteln her (z.B. KMnO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) bekannt sind /14/, /26/, /27/. Die Übereinstimmung der Spektren bei der Oxidation mit Jod und mit anderen Oxidationsmitteln beweist gleichzeitig, daß dabei keine anderen Reaktionen (z.B. Jodierung des PPDs) ablaufen. Wenn man mittels der bekannten Extinktionskoeffizienten (s. Tab. 2) von SQDI und QDI deren Konzentrationen berechnet, so zeigt sich, daß ihre Summe stöchiometrisch der eingesetzten Jodmenge äquivalent ist. Dies beweist, daß Jod die PPD-Derivate quantitativ oxidiert, ohne störende Nebenreaktionen einzugehen.

Es wurden kinetische Untersuchungen bei verschiedenen PPD-Derivaten (s. Tab. 2) im pH-Bereich 2 - 8 durchgeführt. Typische Meßkurven zeigt Abb. 7.

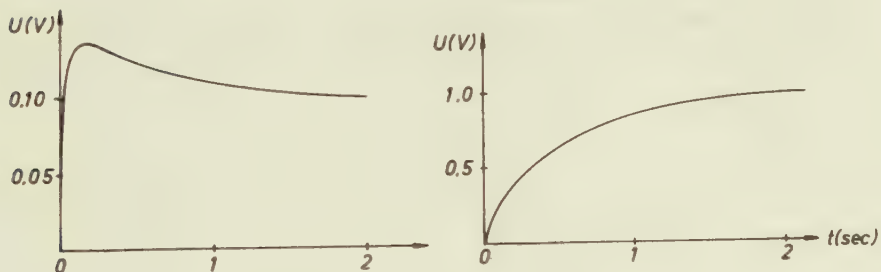


Abb.7 $U(t)$ -Kurven der Oxidation von N,N-Diäthyl-PPD mit Jod
 $[\text{PPD}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$, $[\text{J}_2] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$ in Citratpuffer pH 5,8
 a) Meßkurve bei 290 nm, b) bei 550 nm.

Bei 550 nm konnte die Bildung des Semichinons ohne Störung durch Absorption anderer Stoffe gemessen werden. Die Extinktion bei 290 nm wurde hauptsächlich durch QDI, daneben in geringerem Maß durch PPD, Semichinon und Jod verursacht. Deren

Anteile an der Extinktion waren aber leicht zu berechnen, so daß bei 290 nm die QDI-Bildung genau erfaßt werden konnte.

Bei $\text{pH} \leq 4$ erfolgt die Bildung von QDI und Semichinonradikal etwa gleich schnell. Im pH-Bereich 4 - 6 wird die QDI-Bildung schneller, während die Radikalkurven deutliche Induktionsperioden aufweisen. Bei $\text{pH} \geq 6$ schließlich entsteht QDI sehr schnell und verschwindet teilweise wieder. Dem Abfall der QDI-Kurven entspricht dabei exakt der Anstieg der Radikalkurven (Abb. 7), so daß offensichtlich die QDI-Bildung der Radikalbildung vorgelagert ist. Da die Oxidation mit Jod also primär zu QDI führt, wurde hauptsächlich die Bildungsgeschwindigkeit des QDI zur Untersuchung der Oxidationskinetik verwendet.

4.1.1. Ermittlung der Reaktionsordnung

Zunächst wurde bei konstantem $\text{pH} = 5,68$ in Citratpuffer die Abhängigkeit der Anfangssteigung $(\frac{dE}{dt})_{t \rightarrow 0}$ bei 290 nm von den Anfangskonzentrationen an PPD und Jod untersucht.

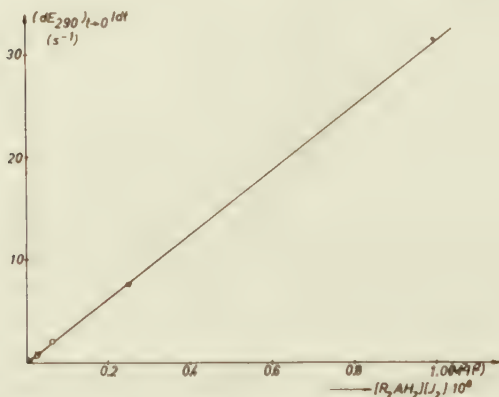


Abb. 8 Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Chinondiiminbildung von den Konzentrationen an PPD (N,N-Diäthyl-PPD) und an Jod bei pH 5,68.

$[PPD]$ und $[J_2]$ je $1 \cdot 10^{-5}$, $2,5 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Wie Abb. 8 zeigt, wurde eine lineare Abhängigkeit der Anfangssteigung und damit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit von $[PPD] \cdot [J_2]$ gefunden.

Zur Untersuchung der pH-Abhängigkeit wurden die Konzentrationen an PPD und J_2 konstant gehalten und der pH-Wert durch Zumischen verschiedener Puffer an der Strömungsapparatur variiert.

Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt Abb. 9 am Beispiel des N,N-Diäthyl-PPDs. Bei diesem ergab sich im pH-Bereich 3 - 7 eine lineare Abhängigkeit von $[H^+]$, für $pH < 3$ und > 7 war die Reaktionsgeschwindigkeit geringer als gemäß dieser Abhängigkeit zu erwarten war.

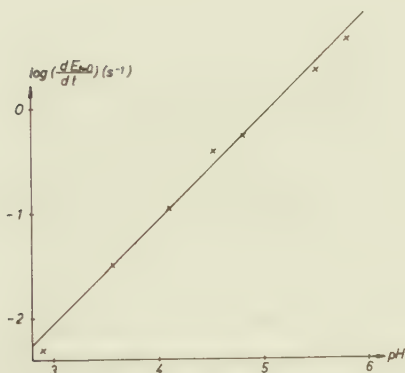
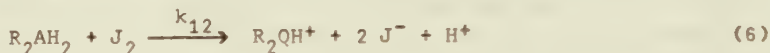


Abb. 9 pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Oxidation von N,N-Diäthyl-PPD mit Jod in 0,05 m Citratpuffer
 $[PPD] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}, [J_2] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}.$

Aufstellung des Geschwindigkeitsgesetzes der Primärreaktion

Die Reaktion ist 1. Ordnung bezüglich PPD und J_2 und im pH-Bereich 3 - 7 auch 1. Ordnung bezüglich H^+ , allerdings umgekehrt proportional. Dies führt auf die Reaktionsgleichung (Symbole vgl. S. 16)



Die pH-Abhängigkeit ergibt sich dabei aus der Annahme, daß nur unprotoniertes PPD durch Jod oxidierbar ist. Nach (5) ist nämlich im pH-Bereich 3,5 - 7 unter Vernachlässigung der Doppelprotonierung

$$[R_2AH_2] = \frac{c_o}{1 + K_A \cdot [H^+]} \approx \frac{c_o}{K_A \cdot [H^+]} \quad (7)$$

wobei c_o die Gesamtkonzentration an PPD ist.

Die bei der Oxidation nach (6) freiwerdenden H^+ waren in ungepufferter Lösung als z.T. sehr großer pH-Sprung ins Saure meßbar. Dieser konnte durch Zusatz eines geeigneten pH-Indikators an der Strömungsapparatur verfolgt werden. Dabei zeigte sich, daß die pH-Änderung genau der QDI-Bildung entsprach, was den vorgeschlagenen Mechanismus bestätigt.

An sich ist in saurer Lösung die Oxidation von einfach protoniertem PPD ($R_2HAH_2^+$) viel wahrscheinlicher, da dieses in hohem Überschuß gegenüber R_2AH_2 vorliegt, z.B. bei N,N-Diäthyl-PPD bei pH 4 in ca. 10^4 -fachem Überschuß. Je nachdem, ob nur R_2AH_2 oder ob R_2AH_2 und $R_2HAH_2^+$ oxidiert werden, ergibt sich eine unterschiedliche pH-Abhängigkeit der Reaktion (Abb. 10).

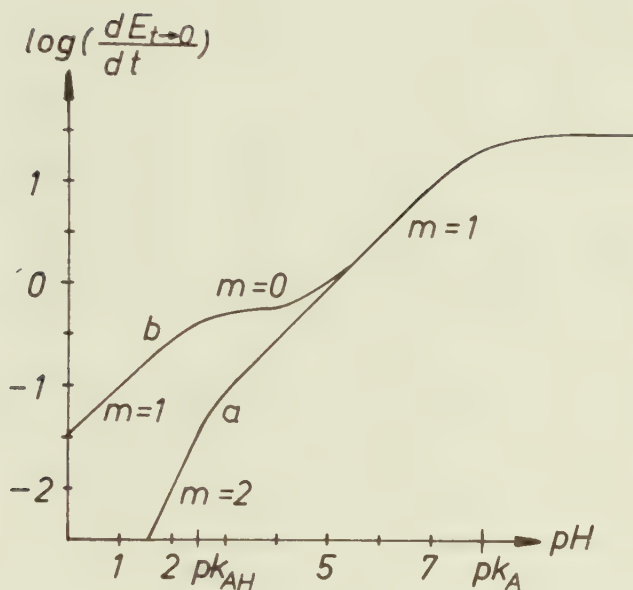


Abb. 10 Zu erwartende pH-Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit mit Jod, falls a) nur R_2AH_2 oxidierbar ist, b) R_2AH_2 und $R_2HAH_2^+$ oxidierbar sind.

Beiden Mechanismen gemeinsam ist der obere Teil der Kurven. Das Abflachen der Kurven bei hohem pH ergibt sich aus (5): Für $pH \geq pK_A$ des PPDs liegt der überwiegende Teil des PPDs unprotoniert vor, so daß mit Steigerung des pH-Werts keine weitere Beschleunigung der Oxidation möglich ist. Dieses Abflachen wurde auch gemessen; es läßt sich jedoch nicht weit ins Alkalische verfolgen, da bei $pH > 8$ die Disproportionierung des Jods zu J^- und HOJ (vgl. Tab. 1) mit ihren Folgereaktionen einsetzt und die Oxidationsmessung erheblich verfälscht.

Der lineare Abschnitt der Kurven mit Richtungsfaktor 1 entspricht dem pH-Bereich, wo Überwiegend R_2AH_2 oxidiert wird. Diesem linear mit $[H^+]$ abnehmenden Term überlagert sich, wenn als Parallelreaktion $R_2HAH_2^+$ oxidiert wird, ein pH-unabhängiger Term, da $[R_2HAH_2^+]$ im pH-Bereich 3,5 - 5 etwa konstant ist. Dies führt zu einem Plateau in der Kurve (Richtungsfaktor 0) in dem Bereich, wo die Oxidation von $R_2HAH_2^+$ überwiegt. Wenn schließlich im stark Säuren infolge der Doppelprotonierung des PPDs nach (4) auch $[R_2HAH_2^+]$ abnimmt, fällt Kurve b) in Abb. 10 wieder mit Richtungsfaktor 1. Tritt keine Oxidation von $R_2HAH_2^+$ auf, so bildet sich kein Plateau aus, und im stark Säuren vermindert sich $[R_2AH_2]$ nach (5) mit $[H^+]^2$, d.h. die Steigung der Kurve a) geht gegen 2.

Bei sämtlichen untersuchten PPD-Derivaten wurden nur Kurven ohne Plateau gefunden, nie trat der Typ b) (Abb. 10) auf. Damit ist erwiesen, daß durch Jod nur unprotoniertes PPD angegriffen werden kann, das dann im Verlauf der Reaktion aus $R_2HAH_2^+$ nachgeliefert wird. Da die Konzentration an freiem R_2AH_2 im stark Säuren ($pH < 3$) sehr gering ist, verläuft die Oxidation dort sehr langsam. Die Messung des Abknickens der Kurve a), Abb. 10, zum Richtungsfaktor 2 bei $pH < 2$ war nahezu unmöglich, da die Deaminierung des QDI so rasch erfolgt, daß keine meßbare Konzentration an QDI entstehen kann /14/.

Einzige Ausnahme hiervon ist das N,N,N',N'-Tetramethyl-PPD. Das daraus gebildete QDI deaminiert nur sehr langsam, weil es keine im Säuren sehr schnell deaminierenden NH_2 -Gruppen, sondern nur die langsam reagierenden $N(CH_3)_2$ -Gruppen enthält. Außerdem liegt es nur in sehr geringer Konzentration vor, da es bereits während der Oxidation in einer sehr schnellen Folgereaktion mit PPD zu dem äußerst stabilen Semichinonradikal weiterreagiert. Zwar kann deswegen bei diesem PPD die QDI-Bildung nicht direkt gemessen werden, sondern nur indirekt über die Radikalbildung; dafür entfällt

aber weitgehend die störende Deaminierung bei Messung im stark Säuren, so daß die pH-Abhängigkeit der Oxidation bis pH 1 verfolgt werden konnte. Dabei wurde eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit $[H^+]^2$ gefunden (entsprechend $m=2$ in Abb. 10), genau wie aus der Annahme folgt, daß nur R_2AH_2 oxidierbar ist.

Bei $pH \leq 4$ werden die Oxidation und die Radikalbildung vergleichbar schnell. Deshalb wurde auch untersucht, ob nicht in einer Parallelreaktion zur Oxidation des PPDs das Radikal ebenfalls durch Jod oxidiert wird. Wenn man Jod zu einer im Gleichgewicht befindlichen Mischung aus Radikal, PPD und QDI zugab, so zeigte sich, daß die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit nur von der Konzentration an freiem R_2AH_2 abhing, nicht aber von der Konzentration an Radikal, so daß also dieses nicht direkt durch Jod oxidiert wird. Letztlich wird das Semichinon doch in QDI übergeführt, da es durch Disproportionierung das PPD nachliefert (s. Kap. 5); im Gegensatz zu $[Fe(CN)_6]^{3-}$ vermag Jod das Radikal aber nicht direkt anzugreifen.

Damit ist gezeigt, daß die Oxidation von PPD mit Jod nur nach (6) erfolgt.

$$\text{Es gilt } \frac{d[R_2QH^+]}{dt} = k_{12} \cdot [R_2AH_2] \cdot [J_2] \quad (8)$$

Mit (5) ergibt sich daraus das Geschwindigkeitsgesetz

$$\frac{d[R_2QH^+]}{dt} = k_{12} \cdot \frac{c_0}{1 + K_A \cdot [H^+] \cdot (1 + K_{AH} \cdot [H^+])} \cdot [J_2] \quad (9)$$

Dabei ist c_0 die Gesamtkonzentration an PPD.

Die Oxidation ist irreversibel, da die Zugabe von J^- keinen Einfluß auf Reaktionsgeschwindigkeit und Endzustand des Systems hat.

4.1.2. Kinetik und Mechanismus

Um Aufschluß über den Reaktionsablauf zu erhalten, wurden die Einflüsse von Substituenten am Stickstoff und am Kern auf die Kinetik untersucht. Die Messungen erfolgten jeweils in einem geeigneten pH-Bereich (linearer Abschnitt in Abb.9) bei mehreren pH-Werten. Bei allen untersuchten PPD-Derivaten wurde die gleiche lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von $[H^+]$ gefunden.

Die Auswertung der Meßkurven erfolgte mit der Methode der Anfangssteigung (Kap. 2.3.), aus der die in Tab. 4 angegebenen Konstanten k_{12} berechnet wurden.

Da pK_{AH} bei allen PPD-Derivaten etwa 2,5 ist, gilt nach (5) im pH-Bereich $3,5 < pH < (pK_A - 1)$

$$k_{12} = \left(\frac{d[R_2QH^+]}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} / \left(\frac{c_0}{K_A \cdot [H^+]} \cdot [J_2] \right)_{t=0} \quad (10)$$

Bei der Wellenlänge der maximalen Absorption des QDIs, λ_{QDI} , setzt sich die Extinktionsänderung aus Anteilen von PPD, J_2 und QDI zusammen.

$$\left(\frac{dE}{dt} \right) \lambda_{QDI} = \frac{dE_{R_2AH_2}}{dt} + \frac{dE_{J_2}}{dt} + \frac{dE_{R_2QH^+}}{dt} \quad (11)$$

$$\text{Wegen (6) gilt} \quad - \frac{d[R_2AH_2]}{dt} = - \frac{d[J_2]}{dt} = + \frac{d[R_2QH^+]}{dt} \quad (12)$$

Unter Verwendung von $\frac{dE_i}{dt} = \frac{dc_i}{dt} \cdot \epsilon_i \cdot d$ ergibt sich damit

$$\left(\frac{d[R_2QH^+]}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = \left(\frac{dE}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \lambda_{QDI} / (\epsilon_{R_2QH^+} - \epsilon_{R_2AH_2} - \epsilon_{J_2}) \cdot d \quad (13)$$

d Schichtdicke der Meßzelle in cm, ϵ_i Extinktionskoeffizient des Stoffes i bei λ_{QDI} nm ($l/m \cdot cm$).

Die Synproportionierung ist dabei vernachlässigt, was für $t \rightarrow 0$ meist zulässig war. Falls sie aber ebenso schnell war wie die Oxidation (bei pH ≤ 4), mußte sie berücksichtigt werden. Dann wurde dem Wert $\frac{d[R_2QH^+]}{dt}$ $t \rightarrow 0$ ein entsprechender

Term dazugezählt, der aus der Messung der Radikalbildung bei 550 nm ermittelt wurde und der den QDI-Verbrauch durch die Radikalbildung kompensierte.

Die Konzentration $[H^+]$ wurde durch Messung des pH-Werts mit einer Glaselektrode ermittelt. Es ist $[H^+] = 10^{-pH} / f_1$. Der Aktivitätskoeffizient f_1 wurde mit der Näherungsformel für wäßrige Lösungen nach Davies /28/ berechnet

$$-\log f_1 = 0,5 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right), \text{ wobei } I \text{ die} \quad (14)$$

Ionenstärke der Lösung ist.

Die auf diesem Weg ermittelten k_{12} -Werte zeigt Tab. 4

Tab. 4 Geschwindigkeitskonstanten k_{12} ($\frac{1}{m \cdot sec}$) der Oxidation

a) wechselnde Substituenten am Stickstoff

H_2AH_2	Me_2AH_2	Et_2AH_2	Julolidin	$Me_2AMe_2^{x)}$
$2,1 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^8$

b) wechselnde Kernsubstitution durch CH_3 -Gruppen (NR_2 -Gruppe an C_1)

	unsubst.	2-Me	3-Me	3,5-DiMe	2,3,5,6-TetraMe
Me_2AH_2	$5,0 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^8$	$6,0 \cdot 10^8$	$5,6 \cdot 10^8$
Et_2AH_2	$1,2 \cdot 10^8$	—	$3,3 \cdot 10^8$	$5,4 \cdot 10^8$	

^{x)} siehe S. 34

- x) Die Oxidation dieses Entwicklers geht zwar nach dem gleichen Mechanismus vor sich, liefert jedoch wegen der schnellen Synproportionierung fast nur Radikal (vgl. S. 30). Die Konstante der QDI-Bildung läßt sich nach dem Prinzip der Quasistationarität indirekt aus $\frac{dc}{dt}$ des Radikals ermitteln.

Vergleicht man die Reihe fortschreitender Substitution am Stickstoff (Tab. 4a), so findet man eine starke Beschleunigung der Oxidation; beim Übergang von $R = H$ zu $R = CH_3$ um Faktor 24, von CH_3 zu C_2H_5 um 2,4. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ist auf die wachsende Elektronendichte am substituierten Stickstoff zurückzuführen, da diese durch den induktiven Effekt der Substituenten in der Reihenfolge $H < CH_3 < C_2H_5$ zunimmt. Julolidin fügt sich in diese Reihe ein. Der Brücken-Stickstoff trägt formal zwei Propyl-Substituenten, so daß Julolidin etwas schneller als N,N-Diäthyl-PPD reagieren sollte. Die gefundene starke Beschleunigung (Faktor 8) hat jedoch noch andere Gründe, die später diskutiert werden.

Während zwischen dem Einfluß der CH_3 -Gruppen und der C_2H_5 -Gruppen kein allzu großer Unterschied besteht, verändert sich die Elektronendichte am Stickstoff beim Übergang von CH_3 zu H drastisch, was zu einer Verlangsamung der Reaktion um Faktor 24 führt. Der starke Einfluß der Substituenten, die ausschließlich durch induktive Effekte wirken können, weist darauf hin, daß sich die Substituenten sehr nahe am reaktiven Zentrum befinden, d.h. daß das Jod am substituierten Stickstoff angreift. Anderenfalls, also bei Angriff des Jods am Kern oder an der unsubstituierten, p-ständigen NH_2 -Gruppe, ergäbe sich nur ein Unterschied durch den Übergang von NH_2 zu $N(CH_3)_2$ bzw. $N(C_2H_5)_2$. Da sich diese in ihrer elektronenschiebenden Wirkung weit weniger unterscheiden als H , CH_3 und C_2H_5 , deutet der große Substituenteneinfluß auf Reaktion am substituierten Stickstoff hin.

Dafür spricht auch das Verhalten des N,N,N',N'-Tetramethyl-PPDs. Dieses läßt sich am ehesten mit N,N-Dimethyl-PPD vergleichen.

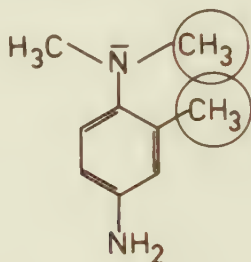
Da Jod hier an zwei NR_2 -Gruppen angreifen kann, sollte es rein aus statistischen Gründen etwa doppelt so schnell reagieren wie Me_2AH_2 . Die darüber hinausgehende Beschleunigung um den Faktor 1,8 ist auf die gegenseitige Beeinflussung der NR_2 -Gruppen zurückzuführen, die ja als elektronenschiebende Substituenten in p-Stellung wirken und so gegenseitig die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen (auch der K_A -Wert von Me_2AME_2 ist um den Faktor 1,4 höher als der von Me_2AH_2).

Die Oxidation wird allerdings nicht nur durch elektronenliefernde Substituenten am Stickstoff beschleunigt, sondern auch durch die Einführung von CH_3 -Gruppen im Kern. Deren Einfluß wurde bei den Derivaten von N,N-Dimethyl-PPD und N,N-Diäthyl-PPD untersucht. Aus Tab. 4b ist zu entnehmen, daß durch Einführung einer CH_3 -Gruppe in 3-Stellung zur NR_2 -Gruppe die Reaktion bei N,N-Dimethyl-PPD um den Faktor 3,4, durch eine weitere CH_3 -Gruppe in 5-Stellung nochmals um den gleichen Faktor beschleunigt wird. Bei N,N-Diäthyl-PPD sind die entsprechenden Faktoren 2,8 und 1,6, also etwas kleiner.

Während der Ersatz der beiden H-Atome am Stickstoff durch CH_3 -Gruppen die Reaktion um Faktor 24 beschleunigte, ist die Zunahme durch Einführung von CH_3 -Gruppen im Kern geringer. Wenn man jedoch bedenkt, daß die CH_3 -Gruppen m-ständig zur vermutlich reaktiven NR_2 -Gruppe sind, so überrascht doch die Höhe der Reaktionsbeschleunigung. Die CH_3 -Gruppen können nur durch ihren induktiven Effekt wirken, da mesomere Effekte in diesem System ausgeschlossen sind (sonst 5-bindiger Stickstoff!). Zwar ist die Reichweite des induktiven Effekts, die im allgemeinen sehr klein ist, durch das π -Elektronensystem des Kerns erhöht, aber die Reaktionsbeschleunigung um den Faktor 4 wäre doch leichter verständlich, wenn Jod am Kern oder an der o-ständigen NH_2 -Gruppe angriffe als an der weitentfernten NR_2 -Gruppe.

In diesem Zusammenhang sollte das Verhalten eines PPD-Derivats mit einer CH_3 -Gruppe in o-Stellung zur NR_2 -Gruppe sehr auf-

schlußreich sein, da bei diesem der induktive Effekt am ausgeprägtesten sein sollte. Die Messung bei $\text{Me}_2\text{2AH}_2$ ergab $k_{12} = 1,4 \cdot 10^6$ l/m.sec, d.h. k_{12} war um den Faktor 35 kleiner als beim unsubstituierten Me_2AH_2 ; es reagierte sogar langsamer als das unsubstituierte PPD. Dies kann nur durch sterische Hinderung bei der QDI-Bildung verursacht sein.



Die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe ist durch die o-ständige CH_3 -Gruppe stark in ihrer freien Drehbarkeit längs der C-N-Achse behindert und die CH_3 -Gruppen am Stickstoff liegen vorzugsweise in einer Ebene senkrecht zur Ringebene, in der auch die o-ständige CH_3 -Gruppe liegt. Bei QDI-Bildung muß sich aber die $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe in die Ringebene drehen, wobei die o-ständige CH_3 -Gruppe erheblich stört. Dies führt auf eine Abnahme von k_{12} um Faktor 35 gegenüber Me_2AH_2 . Bei $\text{Et}_2\text{2AH}_2$ ist dieser Effekt sicher noch gravierender; diese Substanz stand jedoch nicht zur Verfügung.

Die sterische Hinderung entfällt jedoch bei 2,3,5,6-Tetramethyl-PPD. Dieses enthält vier o-ständige CH_3 -Gruppen zu den NH_2 -Gruppen, was auf eine Beschleunigung um Faktor 250 gegenüber dem unsubstituierten PPD führt. Mit $k_{12} = 5,6 \cdot 10^8$ l/m.sec hat dieses PPD-Derivat eine ebenso große Geschwindigkeitskonstante wie die 3,5-Dimethyl-Derivate von N,N-Diäthyl- und N,N-Dimethyl-PPD. Demnach scheint die Konstante $6 \cdot 10^8$ l/m.sec eine Art Grenzwert für k_{12} zu sein, worauf auch die relativ

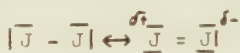
geringe Zunahme von k_{12} in der Reihe der N,N-Diäthyl-p-Phenylendiamine bei steigender Substitution am Kern hinweist.

Als einziges der untersuchten PPD-Derivate hat Julolidin eine höhere Geschwindigkeitskonstante als $6 \cdot 10^8$, nämlich $1 \cdot 10^9$ l/m.sec, womit es das am schnellsten reagierende PPD war. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit ist auf das Zusammenkommen von drei beschleunigenden Effekten zurückzuführen:

a) auf den schon diskutierten Einfluß von elektronenliefernden Substituenten am Stickstoff, verbunden mit Substitution in o-Stellung zur NR_2 -Gruppe. Zu diesen induktiven Effekten kommt b) ein positiver sterischer Effekt hinzu: Die Sechsringe am Stickstoff liegen bereits weitgehend in der Ebene des Benzolkerns, so daß die Umhybridisierung des Brückennstickstoffs bei der QDI-Bildung begünstigt ist. Schließlich sind c) die Substituenten am Stickstoff durch die Brückenbildung fixiert und zurückgebogen, so daß der Zutritt des Jods sehr leicht erfolgen kann.

Es zeigte sich also, daß die Oxidationskinetik sowohl von induktiven wie von sterischen Effekten der Substituenten am PPD stark beeinflusst wird. Substituenten am Stickstoff wirken besonders beschleunigend, wobei der Übergang von H zu CH_3 die größte Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt, was auf einen Angriff des Jods am substituierten Stickstoff hindeutet. Dafür spricht auch die pH-Abhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit. Es ergab sich, daß die Oxidation des PPDs durch Protonierung völlig verhindert wird. Da diese vorzugsweise an der NR_2 -Gruppe erfolgt, ist ein Angriff des Jods am freien Elektronenpaar des substituierten Stickstoffs am wahrscheinlichsten. Allerdings ist auch der Einfluß von CH_3 -Gruppen am Kern in m-Stellung zur NR_2 -Gruppe erheblich, so daß auch ein Angriff des Jods an der NH_2 -Gruppe oder am Kern nicht ausgeschlossen werden kann, falls man annimmt, daß eine Einfach-Protonierung des PPDs an der NR_2 -Gruppe bereits das gesamte System für Jod unoxidierbar macht.

Um Klarheit über den Angriffspunkt des Jods zu erhalten, sind einige Überlegungen über die Natur des während des Reaktionsablaufs gebildeten reaktiven Komplexes des PPDs mit dem Jod nötig. Jod reagiert sicher aus einer polaren Grenzstruktur heraus, zumal es sehr leicht polarisierbar ist.



Ein ähnlicher Mechanismus kann mit J_2^- formuliert werden; bei Messungen mit Jod mit variablem Jodidgehalt wurden keine Unterschiede in der Kinetik gefunden. Wenn dieses polarisierte Jod das π -Elektronen-System der Kerns angreift, wird sich ein reaktiver Komplex vom Typ eines π -Komplexes bilden; die Reaktion an der NR_2 - oder NH_2 -Gruppe dagegen dürfte über ein Addukt $\begin{array}{c} | \\ \text{---N---J}_2 \\ | \end{array}$ von der Art eines σ -Komplexes ablaufen.

Der π -Komplex wird i.a. als Vorstufe für Kernsubstitutionen angesehen, seine Bildungsgeschwindigkeit ist diffusionskontrolliert. Dieser Weg würde also letztlich in einer Nebenreaktion der Oxidation zur Kernsubstitution führen. Diese wird unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (Fehlen eines Katalysators) nicht gefunden. Das Auftreten eines solchen Komplexes ist aber dennoch möglich; so sind π -Komplexe des Jods lange bekannt und viel untersucht, wenn auch meist in inerten organischen Lösungsmitteln, nicht in Wasser.

Die Gleichgewichtskonstanten für π -Komplexe des Jods sind i.a. kleiner als 2 l/m , die molaren Extinktionskoeffizienten kleiner als $1,5 \cdot 10^4 \text{ l/m} \cdot \text{cm}$, /29/, /30/, /31/.

Für $[\text{PPD}] = [\text{J}_2] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m/l}$ ergibt sich eine Komplexkonzentration $[\text{K}] \leq 2 \cdot 10^{-8} \text{ m/l}$, und damit bei einer Schichtdicke 1 cm der Meßzelle eine Extinktion $E_K \leq 2 \cdot 10^{-8} \cdot 1,5 \cdot 10^4 = 3 \cdot 10^{-4}$. Diese Extinktion liegt unter der Erfassungsgrenze, so daß ein solcher π -Komplex nicht nachweisbar ist.

Obwohl solch ein π -Komplex gebildet werden kann, kommt er als Zwischenstufe der Oxidation aus anderen Gründen nicht in Frage. Denn wie viele Untersuchungen gezeigt haben /29/, /32/, /33/, bevorzugt Jod bei weitem die Koordination über den Stickstoff (vgl. die Systeme Benzol-Jod und Pyridin-Jod). So werden für Anilin-Derivate in inerten Lösungsmitteln Komplexkonstanten bis 10^4 l/m und Extinktionskoeffizienten bis $3 \cdot 10^4$ l/m·cm angegeben /29/, /32/, /34/.

Daher wurde untersucht, ob bei der Oxidation mit Jod intermediär ein solches Jodaddukt der Entwickler mit J - N - Bindung auftritt.

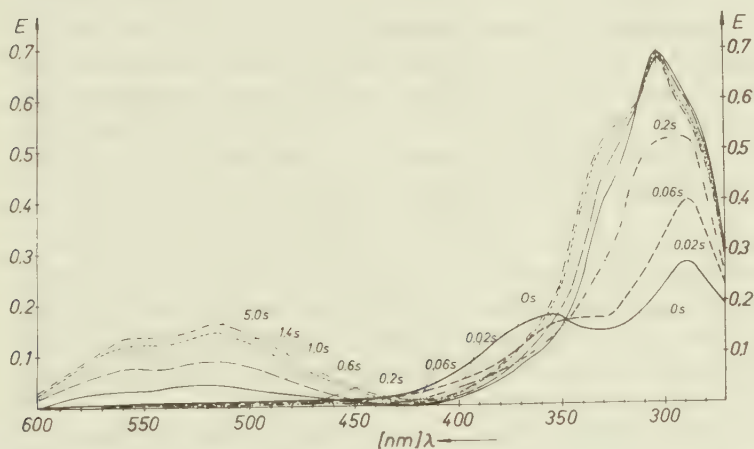


Abb. 11 Oxidation von N,N-Diäthyl-3,5-Dimethyl-PPD mit Jod bei pH6

$$[\text{PPD}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m/l}, \quad [\text{J}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}.$$

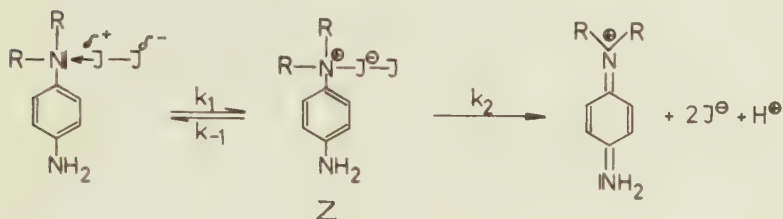
Abbildung 11 zeigt den Verlauf der Oxidation von N,N-Diäthyl-3,5-Dimethyl-PPD mit Jod. Dieses kinetische Spektrum wurde ermittelt, indem an der Strömungsapparatur bei vielen verschiedenen Wellenlängen λ Meßkurven aufgenommen wurden und daraus für die Zeiten $t_1 \dots t_n$ die Extinktion als Funktion von λ aufgetragen wurde.

Zunächst entsteht eine große Bande bei ca. 300 nm. Da mit anderen Oxidationsmitteln genau an der gleichen Stelle eine Bande erzeugt wird, kann diese nicht von einem Addukt $J_2 \dots PPD$ verursacht sein; sie ist vielmehr bereits dem QDI zuzuordnen. Die später im Verlauf der Reaktion auftretenden Banden bei 330 nm und im Sichtbaren bei 500 - 600 nm stammen vom Semichinonradikal, das in einer Folgereaktion aus QDI und PPD gebildet wird. Eine intermediär auftretende Bande, die auf einen $PPD-J_2$ -Komplex hinweist, wird nicht beobachtet, auch nicht bei der Oxidation anderer PPD-Derivate mit Jod.

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit früheren Untersuchungen an Charge-Transfer-Komplexen des N,N,N',N'-Tetramethyl-PPDs mit verschiedenen Elektronen-Akzeptoren /33/, /35/, /36/, /37/. Danach treten CT-Komplexe (hier also N - J_2) in unpolaren Lösungsmitteln auf, bei Übergang zu polarerer Lösungsmitteln entstehen sie neben Ionen, und in stark polaren Lösungsmitteln wie H_2O schließlich sind CT-Komplexe nicht nachweisbar, sondern nur die in Ionen dissoziierten Reaktionspartner.

Zusammenfassend ergab sich damit zur Frage nach intermediär auftretenden $PPD-J_2$ -Addukten: π -Komplexe sind in wässriger Lösung äußerst unwahrscheinlich, da die Bildung von σ -Komplexen mit N - J-Bindung um Größenordnungen bevorzugt erfolgt. Somit findet der einleitende Angriff des Jods auf das PPD bei der Oxidation mit Sicherheit nicht am Kern statt, sondern an dem freien Elektronenpaar eines Stickstoffatoms. Der dabei gebildete σ -Komplex ist aber in Wasser so instabil, daß sein sofortiger Zerfall in QDI und J^- erfolgt, was das Fehlen von Banden einer Zwischenstufe der Oxidation erklärt.

Diese läuft also nach folgendem Mechanismus ab:



Schema 6 Oxidation von p-Phenyldiaminen mit Jod

Die Konzentration des Zwischenprodukts Z bleibt im Reaktionsablauf sehr klein. Nach dem Prinzip der Quasistationarität kann man ansetzen

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_1 \cdot [R_2AH_2] \cdot [J_2] - k_{-1} \cdot [Z] - k_2 \cdot [Z] \approx 0 \quad (15)$$

$$\text{Dies ergibt } [Z] = \frac{k_1 \cdot [R_2AH_2] \cdot [J_2]}{k_{-1} + k_2} \quad (16)$$

$$\text{Es ist } \frac{d[R_2QH^+]}{dt} = k_2 \cdot [Z] = k_2 \frac{k_1 \cdot [R_2QH^+] \cdot [J_2]}{k_{-1} + k_2} \quad (17)$$

Koeffizientenvergleich mit dem gemessenen Ausdruck (Gl.(8)) führt auf

$$k_{12} = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_{-1} + k_2} \quad (18)$$

Für den Fall $k_{-1} \gg k_2$ vereinfacht sich (18) auf

$$k_{12} = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} = k_2 \cdot \frac{[Z]}{[R_2AH_2] \cdot [J_2]} \quad \begin{array}{l} \text{(Zerfall von Z geschwin-} \\ \text{digkeitsbestimmender} \\ \text{Schritt)} \end{array}$$

Da Z bei der Messung nicht zu finden ist, muß $[Z] \leq 1 \cdot 10^{-6} \text{ m/l}$ sein, da man einen Extinktionskoeffizienten $> 1 \cdot 10^4 \text{ l/m.cm}$ annehmen kann. Dies liefert bei den verwendeten Konzentrationen für k_2 einen Wert von etwa $1 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^8 (\text{sec}^{-1})$, was für eine Konstante 1. Ordnung viel zu hoch ist.

Der Fall $k_{-1} \ll k_2$ führt auf

$$k_{12} = k_1 \quad (\text{Bildung von Z als geschwindigkeitsbestimmender Schritt}).$$

Da σ -Komplexe im Gegensatz zu π -Komplexen nicht in diffusionskontrollierter Geschwindigkeit gebildet werden, erscheint dieser Fall viel wahrscheinlicher.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidation ist also der Angriff des Jods auf das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms. Dann erfolgt schneller Zerfall des Addukts unter Übertragung von $2 e^-$ auf das Jod. Ob dies in einem Schritt unter Abspaltung von $2 J^-$ und H^+ zu QDI geht, oder mehrstufig, muß offen bleiben.

Die Untersuchung der Oxidation mit Jod zeigte, daß es nach einfachem Mechanismus schnell und ohne störende Nebenreaktionen oxidiert. Die quantitative Oxidation geht allerdings nicht so rasch, da im Verlauf der Reaktion stets durch die Synproportionierung (Kap. 5) etwas Radikal gebildet wird, das nicht direkt durch J_2 angegriffen wird (vgl. S. 31). Die Reaktion verlangsamt sich aber mit sinkendem pH stark, so daß seine Anwendung am günstigsten ist im pH-Bereich 6 - 8; bei höherem pH-Wert können Komplikationen durch Hypojoditbildung auftreten. Da jedoch auch für QDI der pH-Bereich 6 - 8 am günstigsten ist, eignet sich Jod sehr gut zur QDI-Herstellung.

4.2. Die Oxidation mit Brom

4.2.1. Die Kinetik der Oxidation

Die Oxidation führt bei Brom wie bei Jod zu Chinondiimin und Radikal, wie aus dem Auftreten ihrer typischen Banden zu ersehen ist. Im Gegensatz zu Jod reagiert Brom auch bei niedrigem pH-Wert sehr rasch. Die Untersuchungen an der Strömungsapparatur zeigen jedoch, daß primär nicht QDI gebildet wird, sondern eine instabile Zwischenverbindung. Diese besitzt eine sehr breite Bande mit Maximum bei 340 nm, die weder dem QDI noch dem Radikal zugeordnet werden kann (vgl. Abb.5, S.19).

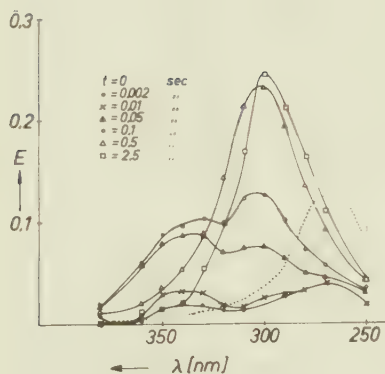


Abb. 12 Oxidation von N,N-Di-äthyl-PPD mit Brom in HClO_4 -saurer Lösung bei pH1

$[\text{PPD}] = 1 \cdot 10^{-4}$
 $[\text{Br}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$
 $\lambda_{\text{QDI}} = 290 \text{ nm}$



Abb. 13 Oxidation von N,N-Dimethyl-PPD mit Brom in HClO_4 -saurer Lösung bei pH1

$[\text{PPD}] = 1 \cdot 10^{-4}$
 $[\text{Br}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$
 $\lambda_{\text{QDI}} = 290 \text{ nm}$

Wie aus den Abb. 12, 13 und 14 zu ersehen ist, wird diese Zwischenverbindung sehr schnell gebildet. Die kinetischen Spektren, die auf die gleiche Weise ermittelt wurden wie das Jod-Spektrum (Abb. 11), zeigen auch die rasche Umwandlung der Zwischenverbindung in Chinondiimin. Sowohl die Bildung wie auch die Umwandlung erfolgen am schnellsten bei H_2AH_2 , etwas langsamer bei Me_2AH_2 und am langsamsten bei Et_2AH_2 . Diese Messungen waren insofern schwierig auszuwerten, als im pH-Bereich 1 - 2 die saure Deaminierung der Chinondiimine bereits sehr rasch ist; so lag z.B. bei pH 1 das besonders schnell deaminierende 2,3,5,6-Tetramethyl-QDI schon ca. 1 sec nach Reaktionsbeginn quantitativ als Durochinon vor (Abb. 15).

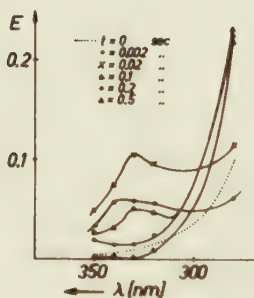


Abb. 14 Oxidation von p-Phenylendiamin mit Brom in $HClO_4$ -saurer Lösung bei pH1, $[PPD] = 1 \cdot 10^{-4}$, $[Br_2] = 5 \cdot 10^{-5} m/l$, $\lambda_{QDI} = 276 nm$



Abb. 15 Oxidation von 2,3,5,6-Tetramethyl-PPD mit Brom in $HClO_4$ -saurer Lösung bei pH1, $[PPD] = 1 \cdot 10^{-4}$, $[Br_2] = 5 \cdot 10^{-5} m/l$, $\lambda_{QDI} = 300 nm$

Beim N,N,N',N'-Tetramethyl-PPD verläuft die Deaminierung sehr langsam. Wie Abb. 16 zeigt, entsteht bei seiner Oxidation eine Bande bei ca. 320 nm. Diese konnte jedoch einwandfrei als Bande des Tetramethyl-QDI identifiziert werden, da bei der Oxidation mit Cl_2 und Cer (IV)-Ionen ebenfalls eine Bande in genau gleicher Lage erhalten wird. Sie war also keinem Addukt $\text{PPD} \rightarrow \text{Br}_2$ zuzuordnen.

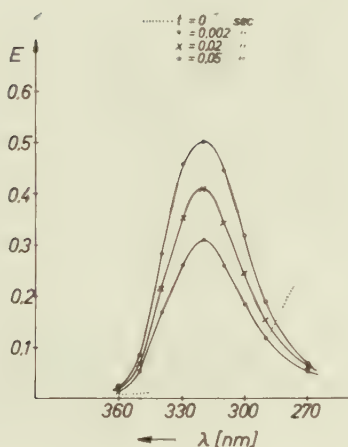


Abb. 16 Oxidation von N,N,N',N'-Tetramethyl-PPD mit Brom in HClO_4 -saurer Lösung bei pH1, $[\text{PPD}] = 1 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Br}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$
 $\lambda_{\text{QDI}} = 320 \text{ nm}$

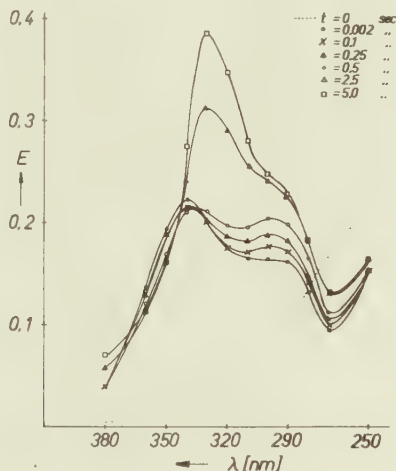


Abb. 18 Oxidation von N,N-Diäthyl-PPD mit Brom in HClO_4 -saurer Lösung bei pH3,39, $[\text{PPD}] = 1 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Br}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$
 $\lambda_{\text{QDI}} = 290$, $\lambda_{\text{SQDI}} = 330 \text{ nm}$

Die Schwierigkeiten durch die Deaminierung ließen sich nicht durch Oxidation bei höheren pH-Werten umgehen, da dort die Reaktion zu schnell war. Wie Abb. 17 zeigt, war bei pH 2 die

Bildung des Zwischenprodukts bei Meßbeginn schon abgeschlossen, nur die Umwandlung zu QDI war noch teilweise zu sehen. Das QDI kann durch seine Bande eindeutig identifiziert werden, da diese von der Oxidation mit Jod und anderen Oxidationsmitteln her bekannt ist und je nach Art des PPDs ein charakteristisches Absorptionsmaximum hat.

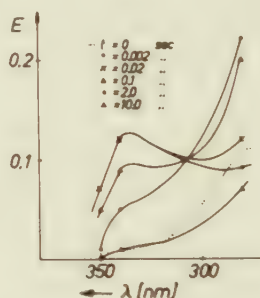
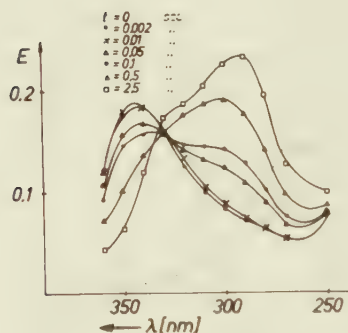


Abb. 17a Oxidation von p-Phenylendiamin mit Brom in HClO_4 -saurer Lösung bei $\text{pH} 2,15$, $[\text{PPD}] = 1 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Br}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$
 $\lambda_{\text{QDI}} = 276 \text{ nm}$

Abb. 17b Oxidation von N,N-Diäthyl-PPD mit Brom in HClO_4 -saurer Lösung bei $\text{pH} 2,13$, $[\text{PPD}] = 1 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Br}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$
 $\lambda_{\text{QDI}} = 290 \text{ nm}$

Bei pH 3 und höheren pH-Werten schließlich ist unter diesen Versuchsbedingungen auch die QDI-Bildung kaum mehr zu messen (Abb. 18) (S.45); die Spektren zeigen die Entstehung der typischen Radikalbanden bei 330 und 550 nm.

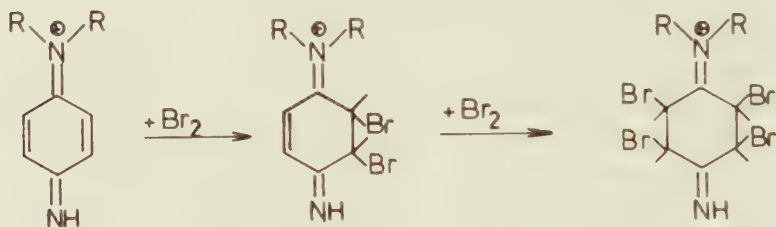
Vorgelagert sind aber auch hier die Bildung von Zwischenverbindung und QDI. Die Bande der Zwischenverbindung wird zwar durch die Radikalbande überdeckt; letztere entsteht jedoch relativ langsam, so daß die bereits bei Meßbeginn, wenige ms

nach dem Mischvorgang vorhandene sehr hohe Extinktion im Bereich 300 - 350 nm ausschließlich auf die sehr rasche Bildung des Zwischenprodukts zurückzuführen ist. Auf das Radikal kann sie nicht zurückgeführt werden, da im sichtbaren Bereich, bei 550 nm, beim Reaktionsbeginn keine Extinktion vorhanden ist, ebenso wie während der gesamten Meßdauer bei pH 1. Setzt man Brom-Lösungen bei höherem pH als 4 ein, so erhält man sehr schnell Hypobromit durch Disproportionierung des Broms (vgl. Tab. 1). Dieses Hypobromit wirkt ebenfalls oxidierend, es reagiert jedoch viel langsamer als Brom. Die Bildung des Hypobromits läßt sich nur vermeiden, wenn das Brom in saurer Lösung eingesetzt und der gewünschte pH-Wert erst unmittelbar vor der Reaktion in der Strömungsapparatur durch Zumischen von Puffer eingestellt wird. Bei solchem Vorgehen läßt sich das Auftreten der Zwischenverbindung nachweisen; bei Verwendung von Hypobromit hingegen nicht. Dies läßt darauf schließen, daß Hypobromit nach einem anderen Mechanismus reagiert. Außerdem bilden sich bei der Oxidation mit HOBr Nebenprodukte, wie schon Michaelis /7/ fand, denn es ist anzunehmen, daß er wegen des höheren pH-Wertes seiner Brom-Lösungen mit Hypobromit statt mit Brom oxidierte.

Es zeigte sich jedoch, daß nicht nur bei der Oxidation mit HOBr, sondern auch mit Brom in kleinerem Umfang Nebenreaktionen auftraten. So wurden bei der Oxidation mit Brom etwa 10 - 15 % weniger Oxidationsprodukte (QDI und Radikal) gebildet als mit der entsprechenden Menge Jod. Dieser Verlust an Oxidationsmittel ist in solcher Höhe nicht durch die größere Flüchtigkeit des Broms zu erklären. Es muß vielmehr angenommen werden, daß je nach pH-Wert ein mehr oder minder großer Teil des Broms in Nebenreaktionen verbraucht wird. Wegen der großen Reaktionsfähigkeit des Broms kommen hierfür viele Möglichkeiten in Frage.

So gelingt z.B. die Kernsubstitution von Anilinderivaten mit elementarem Brom sehr leicht; sie führt zu Mehrfachbromierung

gen /38/,/39/. Die Kernbromierung wird jedoch durch Protonierung des PPDs verlangsamt, so daß sie bei diesen Messungen höchstens eine untergeordnete Rolle spielt. Der Hauptteil des Bromverlusts dürfte auf die Addition von Brom an die Doppelbindungen von Chinondiimin, das zunächst durch reine Oxidation mit Brom entstand, zurückzuführen sein /40/.



Schema 7 Addition von Brom an chinoide Systeme

Diese Addition erfordert nur geringe Aktivierungsenergie und verläuft deshalb schnell genug, um merklich mit der raschen Oxidation konkurrieren zu können. Bei höheren Temperaturen geht die Reaktion weiter und liefert schließlich Bromanil /40/; bei den hier vorliegenden Reaktionsbedingungen (25°C) dürfte das Additionsprodukt aber stabil sein.

Der spektroskopische Nachweis solcher Nebenprodukte ist sehr schwierig, wenn nicht gar unmöglich, da sie nur in geringer Konzentration vorliegen und da ihre Absorptionsbanden von denen der Hauptprodukte QDI, Chinon und Radikal überdeckt werden bzw. weit im kurzwelligen UV liegen. Dementsprechend wurde auch keine Bande gefunden, die einem der genannten Nebenprodukte zugeordnet werden könnte. Eine Analyse der Reaktionslösung auf Nebenprodukte hin ist nicht sinnvoll, da zahlreiche weitere z.T. rasche Folgereaktionen ablaufen. So deaminiert das QDI über die Stufe des Chinonmonoimins zu Chinon, das mit dem reichlich vorhandenen HBr Additionsprodukte er-

geben kann, u.a. mehr. Die Analyse ermöglicht so keine Unterscheidung zwischen primär und sekundär gebildeten Nebenprodukten, da sie viel zu langsam ist.

Da die Oxidation mit Brom nicht quantitativ zu QDI führt, sondern zu einer Mischung aus verschiedenen bromierten Produkten mit allerdings weit überwiegendem Anteil an ODI, folgt, daß Brom nicht geeignet ist, QDI in reiner Form zur Untersuchung weiterer Reaktionen zu erzeugen. Die Reaktion ist aber aus theoretischer Sicht besonders interessant, da bei ihr ein Zwischenprodukt nachzuweisen ist, im Gegensatz zur Reaktion mit Jod. Es war zu klären, ob die Oxidation nach dem gleichen Mechanismus abläuft wie bei Jod, und welcher Natur das instabile Produkt ist, das die Absorption bei 340 nm verursacht.

4.2.2. Die Natur des Zwischenprodukts

Aus dem Fehlen der entsprechenden Bande bei der Oxidation mit Jod folgt, daß es sich nicht um einen Komplex zwischen PPD und QDI nach Art des Chinhydrons handelt. Auch ein Nebenprodukt im vorher behandelten Sinn kommt nicht in Frage, da sonst die Bande zeitlich relativ stabil sein müßte und außerdem eine viel kleinere Intensität aufweisen sollte. Der Vergleich der verschiedenen substituierten PPD-Derivate bei der Oxidation mit Brom zeigt, daß die Lage der Bande kaum von den Substituenten abhängt, lediglich bei $H_{22356}AH_2$ fehlt sie ganz, was später noch zu diskutieren ist. Bei den Messungen mit Chlor trat eine Bande bei 310 nm auf (Abb. 19, 20), die durch eine analoge Verbindung verursacht sein dürfte, wie später gezeigt wird. Dem Übergang von Brom zu Chlor entspricht dabei eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um 30 nm nach kürzeren Wellenlängen.

Es handelt sich daher mit großer Wahrscheinlichkeit um eine instabile Verbindung zwischen PPD und Brom. Dies könnte ein

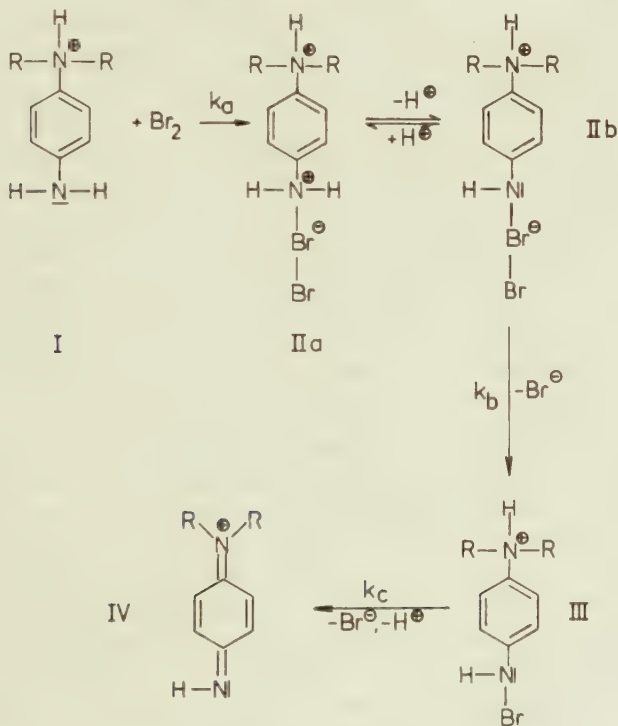
Charge-Transfer-Komplex des Broms mit dem aromatischen Kern (π -Komplex) oder mit einem Stickstoffatom über dessen freies Elektronenpaar (σ -Komplex) sein.

Für einen π -Komplex spricht zunächst, daß die Wellenlänge des Absorptionsmaximums mit 340 nm im üblichen Bereich der Absorption für π -Komplexe liegt, wie sie in der Literatur angegeben werden /29/. Dagegen spricht jedoch, daß die Bildung von π -Komplexen i.a. diffusionskontrolliert erfolgt, also nicht meßbar sein sollte. Ferner sind die Gleichgewichtskonstanten für solche Komplexe in inerten organischen Lösungsmitteln $\leq 2 \text{ l/m}$ /39/, in Wasser noch kleiner /41/. Da der maximale Extinktionskoeffizient von π -Komplexen des Broms unter $3 \cdot 10^4 \text{ l/m} \cdot \text{cm}$ liegt, kann mit den verwendeten Konzentrationen an PPD und Brom maximal eine Extinktion $\leq 1,5 \cdot 10^{-4}$ erreicht werden, niemals aber um 0,1. Außerdem verhalten sich π -Komplexe des Jods und des Broms sehr ähnlich /42/; mit Jod wird aber kein analoger Komplex gefunden. Es ist daher ausgeschlossen, daß es sich bei der beobachteten instabilen Verbindung um einen π -Komplex handelt.

Damit bleibt nur die andere Möglichkeit, ein Komplex mit einer σ -Bindung zwischen N und Br. Ähnliche Komplexe wurden auch in der Literatur genannt, z.B. als Zwischenprodukt der Anilinbromierung /43/. Die Gleichgewichtskonstanten und Extinktionskoeffizienten solcher Komplexe sind hoch genug, um Extinktionen von ca. 0,1 zu erklären /29/. Der Grund dafür, daß dieser PPD-Br₂- σ -Komplex im Gegensatz zum analogen PPD-J₂-Komplex im Spektrum zu sehen ist, liegt in der erheblich höheren Stabilität der N-Br-Bindung, die sich in einer viel größeren Lebensdauer des Br₂-Komplexes (bis 1 sec) äußert.

4.2.3. Mechanismus der Oxidation mit Brom

Die Annahme eines σ -Komplexes liefert auch eine Erklärung für die gefundene pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit: Mit doppelt protoniertem PPD kann Brom keinen Komplex bilden, da die freien Elektronenpaare beider N-Atome durch H^+ blockiert sind. Dem entspricht, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen pH1 und pH2 um den gleichen Faktor 10 abnimmt wie die Konzentration an einfach protoniertem PPD. Dabei wird im Gegensatz zu Jod, das nur mit unprotoniertem PPD reagieren kann, durch Brom auch einfach protoniertes PPD angegriffen, was durch die viel höhere Oxidationskraft des Broms möglich ist.



Schema 8 Mechanismus der Oxidation von p-Phenylendiaminen mit Brom

Der Reaktionsverlauf ist in Schema 8 beschrieben.

Die Bande bei 340 nm kann von den Verbindungen IIa, IIb oder III verursacht werden, wobei die protonierte Form IIa wohl am wenigsten in Frage kommt. Ohnehin liegt II hauptsächlich als IIb vor, da durch die Anlagerung des elektronenziehenden Broms die Basizität des Stickstoffatoms stark abnimmt, so daß H^+ abgespalten wird. Verbindung III dürfte ihr Absorptionsmaximum bei $\lambda \leq 300$ nm haben, während IIb infolge des größeren Elektronensystems bei etwas größerer Wellenlänge als III absorbiert, so daß dem Zwischenprodukt Z, das die Absorption bei 340 nm verursacht, höchstwahrscheinlich die Struktur IIb zukommt.

Dafür, daß die Bande bei 340 nm nur von einem einzigen Stoff herrührt, obwohl sie sehr breit ist, spricht besonders das Auftreten der isosbestischen Punkte in den Spektren bei H_2AH_2 und Et_2AH_2 bei pH 2 (Abb. 17 a,b). Dieser läßt mit einiger Sicherheit auf eine 1:1-Umwandlung des Zwischenprodukts Z in Chinondiimin schließen. Daraus folgt dann einerseits, daß die Bande bei 340 nm nicht von einem Gemisch verschiedener Stoffe, sondern allein von Z herrührt, und andererseits, daß Verbindung III, falls sie überhaupt auftritt, sehr schnell weiterreagiert, d.h. es gilt $k_c \gg k_b$. Die Verbreiterung der Bande bei 340 nm nach kürzeren Wellenlängen im Anfangsstadium der Reaktion bei allen pH-Werten ist höchstwahrscheinlich durch die Extinktion noch vorhandener Ausgangsstoffe und durch bereits gebildetes QDI bedingt.

Während bei pH > 2 die Zwischenverbindung Z viel schneller als das QDI entsteht (Abb. 17 a,b, 18), sind infolge der kleineren Konzentration an reaktionsfähigem $H_2AH_2^+$ bei pH 1 die Bildung von Z und QDI vergleichbar schnell. In einem solchen Fall kann kein isosbestischer Punkt auftreten, da die Zwischenstufen der Oxidation aus PPD und Brom nachgeliefert werden. Dafür sollte die QDI-Bildung verzögert beginnen. Induktionsperioden bei Messungen auf der Wellenlänge des QDI sind allerdings nicht deutlich zu beobachten. Dies dürfte

aber darauf zurückzuführen sein, daß eine merkliche Bandenüberlappung zwischen Z und QDI auftritt, so daß am Reaktionsbeginn auch auf der QDI-Wellenlänge gleich ein Anstieg ohne Induktionsperiode gemessen wird.

Diese Bandenüberlappung erschwert zusätzlich zu den anfangs genannten Problemen (Nebenreaktionen, Deaminierung) die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Teilschritte der Oxidation. Die in Tab. 5 (S.55) angegebenen Werte können daher nur die Größenordnung der Konstanten widerspiegeln.

Die Geschwindigkeitskonstante k_a (2. Ordnung) wurde für H_2AH_2 , Me_2AH_2 und Et_2AH_2 aus dem Anfangsanstieg der Meßkurven bei 340 nm bei pH1 berechnet nach dem Ansatz

$$\left(\frac{d[Z]}{dt}\right)_{t \rightarrow 0} = k_a \cdot \left(\frac{[R_2^{HAH^+}]}{K_{AH} \cdot [H^+]}\right) \cdot [Br_2]_{t=0} \quad (19)$$

Der Extinktionskoeffizient von Z bei 340 nm, der zur Ermittlung von $\frac{d[Z]}{dt}$ nötig ist, wurde näherungsweise aus den Spektren ermittelt, wobei das experimentelle Ergebnis benutzt wurde, daß ca. 80 % des eingesetzten Broms zu Z, QDI und Radikal reagierten. Da die Konzentrationen an QDI und Radikal bekannt waren, konnte so die Komplexkonzentration $[Z]$ berechnet werden. Die gemessene Extinktion bei 340 nm führte dann auf Extinktionskoeffizienten um $1,5 \cdot 10^4$ l/m·cm.

Die Konstante k_b ergibt sich aus dem Anstieg der E(t)-Kurven für die Chinondiiminbildung, da nach dem vorgeschlagenen Mechanismus der Zerfall der Zwischenverbindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Der Zerfall erfolgt nach

$$\frac{d[R_2^{OH^+}]}{dt} = k_b \cdot [Z] \quad , \quad (20)$$

also 1. Ordnung.

Bei den anderen in Tab. 5 angegebenen PPD-Derivaten ist spektroskopisch kein Zwischenprodukt nachweisbar, doch läuft die Reaktion vermutlich nach dem gleichen Mechanismus ab.

Unter der Annahme der Quasistationarität $\frac{d[Z]}{dt} = 0$ erhält man dann k_a aus der Bildungsgeschwindigkeit des Chinondiimins (Abb. 15, 16) gemäß (23).

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_a \cdot \frac{[R_2HAH_2^+]}{K_{AH} \cdot [H^+]} \cdot [Br_2] - k_b \cdot [Z] = 0 \quad (21)$$

liefert
$$[Z] = \frac{k_a}{k_b} \cdot \frac{[R_2HAH_2^+]}{K_{AH} \cdot [H^+]} \cdot [Br_2] \quad (22)$$

(22) in (20) ergibt
$$\frac{d[R_2OH^+]}{dt} = k_a \cdot \frac{[R_2HAH_2^+]}{K_{AH} \cdot [H^+]} \cdot [Br_2] \quad (23)$$

Zur Ermittlung von k_b nach (20) ist eine Abschätzung für $[Z]$ nötig. Da man ähnliche Extinktionskoeffizienten bei 340 nm wie bei den anderen PPD-Derivaten annehmen kann und da eine Extinktion $< 7 \cdot 10^{-3}$ gefunden wird, ergibt sich für $H_22356AH_2$ aus Abb. 15: $[Z] \leq 1 \cdot 10^{-6} \text{ m/l}$.

Bei Me_2AMe_2 (Abb. 16) ist die Abschätzung wegen der Nähe zur QDI-Bande bei 320 nm schwieriger. Es gilt jedoch $E_Z \leq 4 \cdot 10^{-2}$, woraus sich $[Z] \leq 5 \cdot 10^{-6} \text{ m/l}$ ergibt.

Damit ergeben sich nach (20) die in Tab. 5 angegebenen Werte als untere Schranke für k_b .

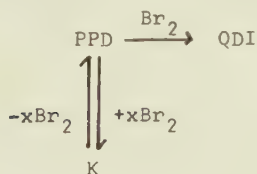
Tab. 5 Geschwindigkeitskonstanten der Bildung (k_a) und des Zerfalls (k_b) des Zwischenprodukts

	H_2AH_2	Me_2AH_2	Et_2AH_2	Me_2AME_2	$H_{22356}AH_2$
$k_a \left(\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}} \right)$	$8 \cdot 10^6$	$7 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^7$	$(1-2) \cdot 10^7$
$k_b \left(\frac{1}{\text{sec}} \right)$	60	35	10	> 200	> 10^3

Die anderen Reaktionsschritte, der Übergang $IIa \rightarrow IIb$ sowie die Umwandlung $III \rightarrow IV$, sind nicht direkt meßbar, da sie nicht geschwindigkeitsbestimmend sind. Vermutlich ist Verbindung III kaum vorhanden und die Reaktion läuft praktisch in einem Schritt von IIb zu IV. Wenn man jedoch der Verbindung III die Bande bei 340 nm zuschreibt, was allerdings nur schwer zu begründen ist, so würde die Konstante k_b für die Reaktion $III \rightarrow IV$ gelten.

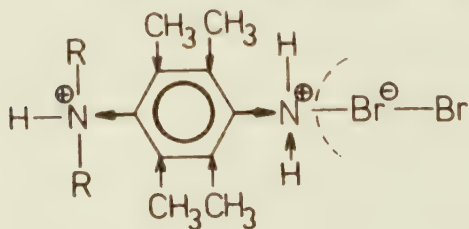
Eventuell sind auch einige der Zwischenschritte reversibel, z.B. $IIb \rightleftharpoons III$, was aber kaum zu entscheiden ist. Größere Komplexe $PPD--Br_x$ mit $x > 2$, die wegen des hohen Br^- -Gehalts der Lösung und wegen der passenden Bandenlage auch denkbar sind, dürften aber infolge der damit verbundenen Anhäufung von negativen Ladungen nicht auftreten.

Prinzipiell sind auch ganz andere Reaktionsmechanismen möglich /44/, z.B. wäre ein Seitengleichgewicht



unter der Voraussetzung, daß K im Verlauf der Oxidation schnell genug zerfällt, mit der Kinetik vereinbar. In sehr kleinem Umfang dürfte dies auch vorliegen, wobei K der anfangs diskutierte π -Komplex ist. Welcher Natur aber ein Komplex K ist, der die Bande bei 340 nm verursachen könnte, ist nicht einsichtig, so daß dieser Mechanismus kaum zutrifft. Auszuschließen ist auch, daß die Bande bei 340 nm durch einen Komplex QDI--Br₂ zustande kommt, da zweifelsfrei erst der Komplex und dann später das QDI entsteht. Die Reaktion von QDI mit Brom tritt auf, wie sich aus Schema 7 ergibt, führt jedoch zu einem stabilen Additionsprodukt und ist für den Bromverbrauch in Nebenreaktionen mit verantwortlich.

Das Fehlen des Zwischenprodukts bei 2,3,5,6-Tetramethyl-PPD (Abb. 15) liefert wider Erwarten keine weiteren Hinweise auf dem Mechanismus. Auszuschließen ist bei diesen PPD-Derivat lediglich die Kernsubstitution, die aber ohnehin nicht als Zwischenstufe der Oxidation in Frage kommt, da sie über einen π -Komplex zu einem stabilen Substitutionsprodukt führen würde. Weiterhin ist die Addition von Brom an das substituierte QDI schwieriger - in der Tat wird eine höhere QDI-Ausbeute, d.h. weniger Brom-Verbrauch durch Nebenreaktionen gefunden. Es ist jedoch nicht ersichtlich, wie die CH₃-Gruppen am Kern die Bildung eines Zwischenprodukts verhindern können. Die einfachste Erklärung ist vielmehr, daß die Weiterreaktion des hier ebenso wie bei den anderen PPD-Derivaten gebildeten Komplexes PPD--Br₂ so rasch erfolgt, daß die Komplexextinktion unter der Nachweisgrenze bleibt. Die leichte Oxidierbarkeit dieses PPDs, die auch bei der Oxidation mit Jod auffiel, ist auf den induktiven Effekt der vier CH₃-Gruppen zurückzuführen.



Der Elektronenreichtum des Kerns, an dem auch das Stickstoffatom teilhat, erleichtert die Abspaltung des Broms vom Stickstoff unter Mitnahme des gemeinsamen Elektronenpaars, d.h. die Reaktion verläuft praktisch in einem Schritt zum QDI, wie bei Jod ohne faßbares Zwischenprodukt.

Die wegen des Auftretens einer spektroskopisch nachweisbaren Zwischenverbindung scheinbar nach anderem Mechanismus als bei Jod ablaufende Oxidation mit Brom geht also doch auf dem gleichen Weg wie dort vor sich. Die Unterschiede spiegeln genau die Unterschiede im Verhalten der beiden Halogene wider: Brom ist viel aggressiver als Jod, was neben großer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit das Auftreten von Nebenreaktionen mit sich bringt. Die Stabilität der Bindung N-Br ist größer als die bei N-J, so daß bei der Oxidation ein relativ langlebiges Zwischenprodukt mit N-Br -Bindung auftritt. Beide Eigenschaften des Broms sind zur Darstellung von QDI für weitere Untersuchungen unerwünscht, so daß die große Oxidationskraft des Broms nicht genutzt werden kann.

4.3. Die Oxidation mit Chlor

4.3.1. Kinetik

In stark saurer Lösung (pH1 - 3) verläuft die Oxidation mit Chlor noch schneller als mit Brom. In den Abb. 19 - 23 sind einige kinetische Spektren angegeben, die auf die gleiche Weise wie bei Brom ermittelt wurden.

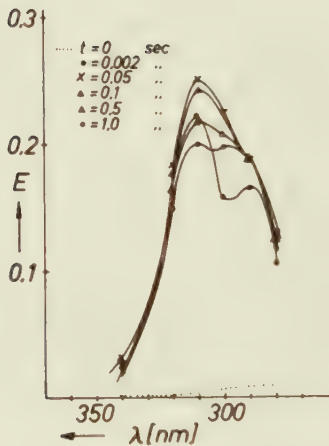


Abb. 19 Oxidation von N,N-Diäthyl-PPD mit Cl_2 ,
pH 1, $[\text{PPD}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m/l}$,
 $[\text{Cl}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$.
 $\lambda_{\text{QDI}} = 290 \text{ nm}$

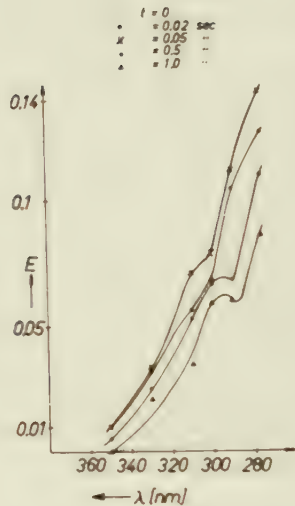


Abb. 20 Oxidation von PPD
mit Cl_2 , pH 1,
 $[\text{PPD}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m/l}$,
 $[\text{Cl}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$.
 $\lambda_{\text{QDI}} = 276 \text{ nm}$

Der Vergleich der Spektren des N,N-Diäthyl-PPDs bei verschiedenen pH-Werten (Abb. 19, 22, 23) zeigt, daß auch die Oxidation mit Chlor pH-abhängig ist. Allerdings ist die Reaktion selbst bei pH 1 so schnell, daß keine kinetischen Daten mehr zu ermitteln sind. Die langsamere Ausbildung einer Bande bei ca. 330 nm in Abb. 23 bei pH 3 ist bereits auf die der Oxidation nachfolgende Radikalbildung zurückzuführen. Die schon bei der

ersten Messung vorhandene hohe Bande in Abb. 19 und 22 (nach 0,002 sec) und die Schulter in Abb. 20 (nach 0,02 sec), die bei etwa 310 nm liegen, sind hingegen von der Oxidationsmessung mit Jod und Brom her nicht bekannt.

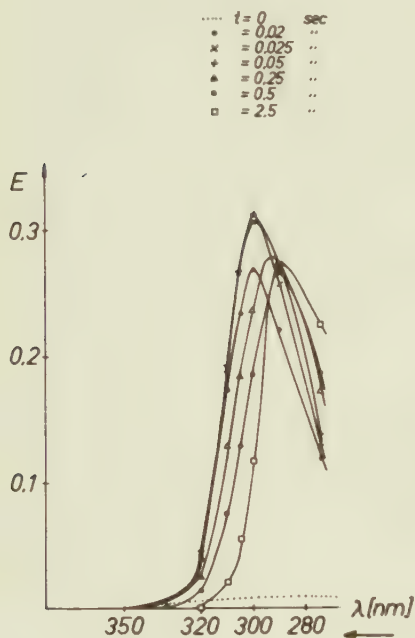


Abb. 21 Oxidation von 2,3,5,6-Tetramethyl-PPD mit Cl_2 ,
 $\text{pH}1$, $[\text{PPD}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m/l}$,
 $[\text{Cl}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$.
 $\lambda_{\text{QDI}} = 300 \text{ nm}$

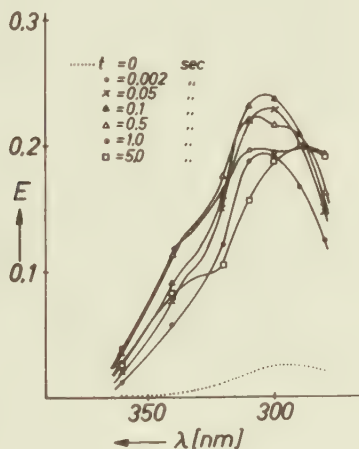


Abb. 22 Oxidation von N,N-Diethyl-PPD mit Cl_2 ,
 $\text{pH}2$, $[\text{PPD}] = 1 \cdot 10^{-4}$,
 $[\text{Cl}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$.
 $\lambda_{\text{QDI}} = 290 \text{ nm}$

Die Stabilität der Bande ist relativ groß; sie ist bei N,N-Diäthyl-PPD noch nach 30 sec im Spektralphotometer zu messen. Beim 2,3,5,6-Tetramethyl-PPD fehlt diese Bande, genau wie bei der Oxidation mit Brom. Hier besteht wegen der Nähe zur QDI-Bande (300 nm) allerdings auch die Möglichkeit, daß doch eine Bande bei 310 nm vorhanden ist, aber von der QDI-Bande überdeckt wird. Beim unsubstituierten PPD ist die neue Bande recht kurzlebig, sie verschwindet nach wenigen Sekunden.

Analog wie bei der Messung der Oxidation mit Brom kann man aus der hohen Extinktion im Bereich um 310 nm bei Meßbeginn schließen, daß auch bei pH 3 primär das Zwischenprodukt gebildet wird (Abb. 23), dann erst QDI und Radikal.

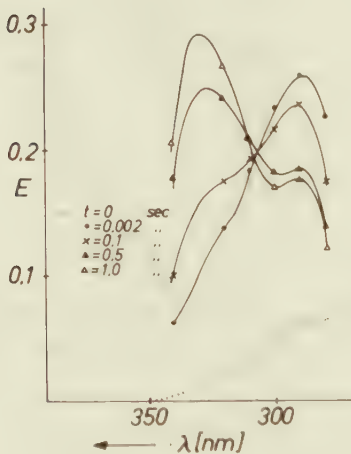


Abb. 23 Oxidation von N,N-Diäthyl-PPD mit Cl_2 , pH 3,38
 $[\text{PPD}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m/l}$,
 $[\text{Cl}_2] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$.
 $\lambda_{\text{QDI}} = 290 \text{ nm}$

Diese bisher genannten Resultate werden jedoch nur gefunden, wenn das Cl_2 aus stark saurer Vorratslösung eingesetzt und der pH-Wert für die Messung durch pH-Sprung erzeugt wurde. Aus weniger sauren Vorratslösungen läßt sich kein Zwischenprodukt nachweisen und die Oxidation verläuft relativ langsam, bei pH 6 sogar langsamer als mit Jod. Dies ist darauf zurückzuführen, daß dann nicht mehr Cl_2 , sondern durch Disproportionierung daraus gebildetes HOCl (vgl. Tab. 1) als Oxidationsmittel wirkt, welches nach völlig anderem Mechanismus reagiert.

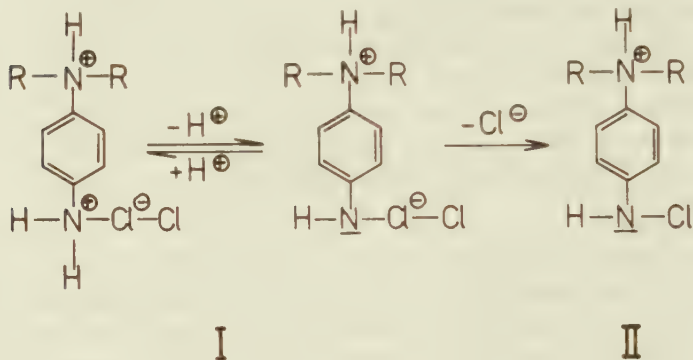
Vergleicht man die Extinktionen bei der Oxidation mit Brom und mit Chlor, so zeigt sich, daß mit letzterem noch weniger QDI gebildet wird als mit Brom. Dies ist nicht verwunderlich, da Chlor noch reaktiver ist als Brom; u.a. kann QDI ebenso wie Brom auch Chlor addieren /39/, /45/, /46/, außerdem werden Amine durch Chlor zersetzt unter Bildung von $\text{>N} - \text{Cl}$ -Derivaten /47/.

Dieser Angriff wird durch Protonierung der Aminogruppe weitgehend unterbunden; da jedoch selbst bei pH 1 noch ca. 4% des PPDs an einer NH_2 -Gruppe unprotoniert sind, kann diese Reaktion unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen durchaus eine Rolle spielen. Der Nachweis solcher Nebenprodukte ist aber aus den bereits bei Brom genannten Gründen kaum möglich.

4.3.2. Mechanismus der Oxidation mit Chlor

Die Oxidation mit Chlor, über die sich wegen der extrem hohen Reaktionsgeschwindigkeit nur wenige sichere Aussagen machen lassen, läuft höchstwahrscheinlich nach dem gleichen Mechanismus wie bei Brom und Jod ab. Die Abnahme der Oxidationsgeschwindigkeit mit sinkendem pH weist darauf hin, daß auch Cl_2 am freien Elektronenpaar des Stickstoffs angreift, wobei wie bei Brom auch einfach protoniertes PPD oxidierbar ist. Wenn Cl_2 analog zu J_2 nur unprotoniertes PPD angreifen würde, wäre die

hohe Reaktionsgeschwindigkeit im stark Säuren nicht zu erklären. Die analog zu Brom intermediär gebildeten Komplexe I

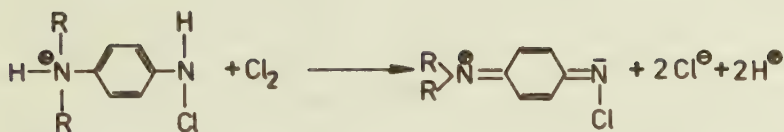


Schema 9 Intermediär bei der Oxidation von p-Phenylendiaminen und Chlor gebildete Komplexe

und II als Folgeprodukt haben eine große Lebensdauer, da die Bindung $\text{N}-\text{Cl}$ viel stabiler ist als $\text{N}-\text{Br}$ oder gar $\text{N}-\text{J}$.

Die intermediär auftretende Bande bei 310 nm ist auf I oder II (oder beide zusammen) zurückzuführen, denn aus den gleichen Gründen wie bei Brom und Jod ist ein π -Komplex des Cl_2 mit dem PPD unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen nicht spektroskopisch nachweisbar. Die Verschiebung der Bande von 340 nm bei Brom auf 310 nm bei Chlor spricht dafür, daß statt einer $\text{N}-\text{Br}$ - Bindung hier eine $\text{N}-\text{Cl}$ - Bindung auftritt.

Diese $\text{N}-\text{Cl}$ - Bindung kann dann zerfallen unter QDI-Bildung oder durch nochmaligen Angriff von Cl_2 auf II zu N-Chlor-ODI oxidiert werden. Schließlich können das entstandene QDI und



Schema 10 Zersetzung der Aminogruppe des p-Phenylendiamins bei der Oxidation mit Chlor

N-Chlor-QDI Cl_2 an die chinoiden Doppelbindungen addieren /45/, /46/, so daß die eingesetzte Cl_2 -Menge nie quantitativ QDI ergibt, sondern in geringerer Ausbeute ein Gemisch chlorierter Oxidationsprodukte. Daher ist Chlor, das ohnehin nur schwierig zu handhaben ist, ein ungeeignetes Oxidationsmittel für die Darstellung von QDI.

4.4. Vergleich der Oxidation durch Chlor, Brom und Jod

Die Oxidation von PPD-Derivaten zu QDI gelingt mit allen drei Halogenen, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkendem pH der Lösungen abnimmt. Während Brom und noch mehr Chlor aber auch in stark saurer Lösung noch sehr schnell reagieren, kommt die Oxidation durch Jod bei pH 2 zum Stillstand. Dieser Unterschied ist auf das erheblich größere Oxidationspotential des Broms und des Chlors zurückzuführen, die in der Lage sind, auch einfach protoniertes PPD anzugreifen. Jod als schwaches Oxidationsmittel dagegen kann nur unprotoniertes PPD oxidieren; bereits durch Einfachprotonierung des Systems wird die Reaktion unterbunden, was bei Brom und Chlor erst durch Doppelprotonierung der Fall ist.

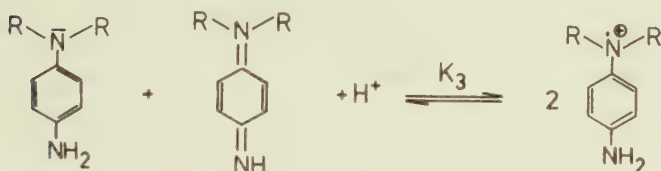
Der Angriff aller Halogene erfolgt bevorzugt nicht am Kern, sondern am freien Elektronenpaar eines der Stickstoffatome. Im Gegensatz zu Brom und Chlor reagiert Jod sehr selektiv; aus den Substituenteneinflüssen auf die Reaktionskinetik läßt sich schließen, daß bei N-alkylierten PPD-Derivaten hauptsächlich die NR_2 -Gruppe, bei Kernsubstitution in 3,5-Stellung auch die NH_2 -Gruppe angegriffen wird. Bei Brom und Chlor erfolgt der Angriff wahrscheinlich unselektiv; da bei niedrigem pH jedoch die NR_2 -Gruppe protoniert ist, bleibt nur die NH_2 -Gruppe als Angriffspunkt. Die Gesamtreaktion besteht beim Jod aus dem Übergang zweier Elektronen vom PPD auf Jod und Jodid-Abspaltung; ein Zwischenprodukt mit N-J-Bindung ist, wenn vorhanden, jedenfalls spektroskopisch nicht nachweisbar. Infolge der in der Reihe N-J, N-Br, N-Cl stark zunehmenden Bindungsstärke verzögert sich die Abspaltung der Halogenidionen, die bei Jod sofort erfolgte, bei Brom und Chlor immer mehr. So wird mit Brom eine intermediär auftretende Bande mit Maximum bei 340 nm gefunden, die einem Komplex PPD-Br_2 mit Bindung über Stickstoff zuzuordnen ist; mit Chlor ergibt sich eine Bande bei ca. 310 nm. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums um 30 nm nach kürzeren Wellenlängen hin entspricht dem Übergang von einer N-Br-Bindung zu einer N-Cl-Bindung. Die Lebensdauer des Zwischenprodukts unter diesen Versuchsbedingungen, bei Brom kürzer als 1 sec, ist bei Chlor z.T. länger als 30 sec; bei dem vermutlich in einer Nebenreaktion gebildeten N-Chlor-QDI bleibt die N-Cl-Bindung sogar erhalten.

Was die Darstellung von reinem Chinondiimin anbetrifft, zeigte es sich, daß ein beträchtlicher Anteil des eingesetzten Chlors und Broms nicht PPD zu ODI oxidierte, sondern andere Reaktionen einging, deren Produkte aber spektroskopisch nicht zu identifizieren waren. Aufgrund der hohen Reaktionsfähigkeit dieser beiden Halogene ist dies nicht verwunderlich; es bedeutet jedoch, daß Chlor und Brom als Oxidationsmittel zur ODI-Herstellung ungünstig sind. Jod hingegen lieferte quantitativ ODI, ohne Verluste durch Nebenreaktionen, was leicht zu überprüfen

war, da die Extinktionskoeffizienten von QDI und Radikal bekannt sind (Tab. 2). Zwar hat auch die Anwendung von Jod gewisse Nachteile, bei pH>8 die Hypojoditbildung und bei pH<5 zu langsame Reaktion; im pH-Bereich 5 - 7 jedoch ist es ausgezeichnet zur QDI-Herstellung verwendbar, zumal in diesem Bereich auch das QDI sein Stabilitätsmaximum bzgl. saurer und alkalischer Deaminierung besitzt.

5. Die Synproportionierung

Im Verlauf der Oxidation liegen stets PPD und QDI nebeneinander vor. Damit tritt bei pH-Werten <10 stets als unvermeidbare Folgereaktion Synproportionierung ein /7/,/15/.



Schema 11 Synproportionierungsgleichgewicht

Falls nicht genügend Oxidationsmittel zur vollständigen Oxidation des PPDs verwendet wurde, erhält man ein Gemisch aus PPD, QDI und Semichinondiimin-Radikal (SQDI); anderenfalls wird bei fortschreitender Oxidation das Radikal direkt (durch einwertige Oxidationsmittel) oder indirekt über die Rückreaktion der Synproportionierung (durch zweiwertige Oxidationsmittel wie J₂) in QDI überführt.

Die Synproportionierung wurde bereits von Baetzold und Tong /15/ untersucht, wobei sie das QDI durch Blitzlichtphotolyse

entsprechender Azide erzeugten. Sie arbeiteten bei sehr hoher Ionenstärke. Da, wie sich herausstellte, die Geschwindigkeitskonstanten sehr stark von den verwendeten Puffern und der Ionenstärke abhängen, können sie nicht ohne weiteres in diese Arbeit übernommen werden. Außerdem wurden über den Mechanismus nur wenige Aussagen gemacht. Daher wurde die Synproportionierung besonders im Hinblick auf den Mechanismus nochmals untersucht. Das QDI wurde hier durch Oxidation von PPD mit Jod hergestellt, da sich dieses bei den vorhergehenden Untersuchungen als gut geeignet erwiesen hatte.

5.1. Die Lage des Synproportionierungsgleichgewichts

5.1.1. Die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Verhältnis der Konzentrationen an PPD und J_2

Trägt man die Gleichgewichtskonzentrationen von PPD, QDI und Radikal als Funktion der eingesetzten Menge des Oxidationsmittels auf, so erhält man Abb. 24. Daraus ist zu ersehen, daß bei großem Überschuß an PPD fast ausschließlich Radikal entsteht. Dieser Effekt läßt sich zur quantitativen Bestimmung von J_2 benutzen (vgl. Kap. 2.4.2.). Die Höhe des Scheitelpunkts der SQDI-Kurve ist durch die Gleichgewichtskonstante K_3 bestimmt. Für $[J_2]_0/[PPD]_0 > \frac{1}{2}$ nimmt die Radikalkonzentration zugunsten der des QDI wieder ab.

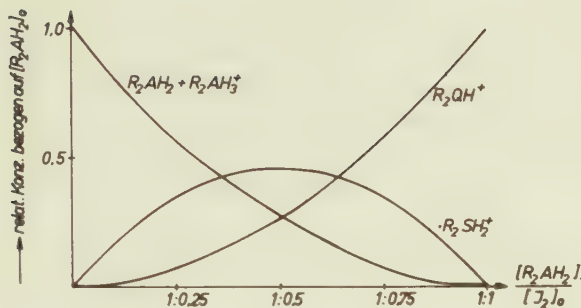


Abb. 24 Schematischer Verlauf der Gleichgewichtskonzentrationen im System PPD / SQDI / QDI im pH-Bereich 4 - 7

Die Kurven der Abb. 24 können mit jedem vollständig reagierenden Oxidationsmittel erhalten werden; bei den Messungen in diesem Abschnitt wurde ausschließlich J_2 verwendet. Den bei 550 nm gemessenen Konzentrationsverlauf des Radikals zeigt Abb. 25.

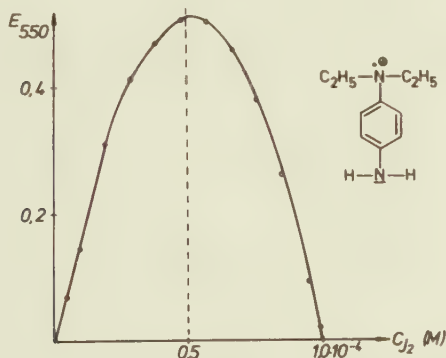


Abb. 25 Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration an Radikal von der eingesetzten Menge J_2 bei der Oxidation von N,N-Diäthyl-PPD in Citratpuffer bei pH 6, $[PPD] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

Auch beim Verhältnis $[J_2] / [PPD] = 1,0$ ist unmittelbar nach der Oxidation noch etwas Radikal vorhanden. Dies ist auf einen kinetischen Effekt der Oxidation zurückzuführen; J_2 kann nur PPD, nicht aber Radikal selbst oxidieren. Da die Konzentration des PPDs am Ende der Reaktion sehr klein wird, verläuft die Oxidation so langsam, daß die Gleichgewichtskonzentration Null des Radikals erst relativ spät erreicht wird /14/.

5.1.2. Die pH-Abhängigkeit der Gleichgewichtslage

Es ist

$$K_3 = \frac{[R_2SH_2^+]^2}{[R_2AH_2] \cdot [R_2OH^+] \cdot [H^+]} \quad (24)$$

Im pH-Bereich 3,5 - 7 ist $[R_2AH_2]$ nach (1) umgekehrt proportional zu $[H^+]$, so daß das Produkt $[R_2AH_2] \cdot [H^+]$ konstant ist. Wegen $[R_2OH^+] = [J_2]_0 - 0,5 \cdot [R_2SH_2^+]$ ergibt sich damit

$$K_3 = \frac{[R_2SH_2^+]^2}{\text{const.} \cdot ([J_2]_0 - 0,5 \cdot [R_2SH_2^+])} \quad (25)$$

d.h. auch $[R_2SH_2^+]$ ist für gegebene Anfangskonzentrationen an PPD und J_2 unabhängig vom pH-Wert.

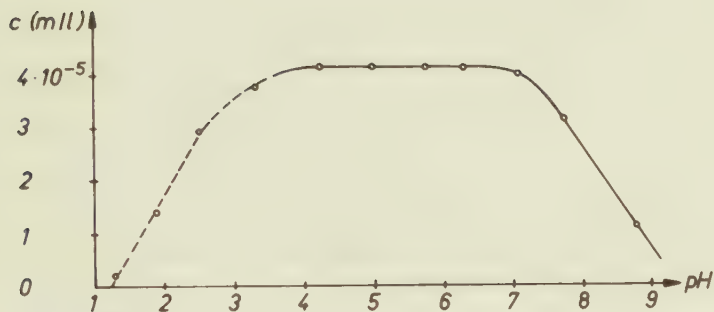


Abb. 26 Gemessene pH-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration des Radikals, $[\text{PPD}] = 1 \cdot 10^{-4}$,
 $[\text{J}_2] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.
 bei N,N-Diäthyl-PPD

Wie die Abb. 26 zeigt, wurde diese pH-Abhängigkeit durch die Messung bestätigt. Dabei wurde, um die langsame Oxidation mit J_2 im Säuren zu vermeiden, ein Teil des PPDs bei pH 7,5 mit J_2 vollständig zu QDI oxidiert und anschließend PPD zugemischt und ein pH-Sprung auf den gewünschten pH-Wert durchgeführt.

Das Abknicken der Meßkurven in Abb. 26 bei höheren pH-Werten kommt daher, daß das Produkt $[\text{R}_2\text{AH}_2] \cdot [\text{H}^+]$ nicht mehr konstant ist.

Nach (3) ist $[\text{R}_2\text{AH}_2] \cdot [\text{H}^+] = \frac{c_o \cdot [\text{H}^+]}{1 + K_A \cdot [\text{H}^+]}$, so daß für $\text{pH} > \text{pK}_A$

des PPDs das Produkt sich verkleinert. Dies führt auf eine Abnahme von $[\text{R}_2\text{SH}_2^+]$, die genau dem gefundenen Kurvenverlauf entspricht.

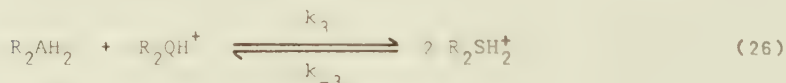
Bei $\text{pH} < 3$ stört die saure Deaminierung die Messung der Gleichgewichtskonzentration des Radikals. Nach (5) wird bei $\text{pH} \leq \text{pK}_{\text{AH}}$ infolge des Auftretens von doppelt protoniertem PPD das Gleichgewicht nach kleineren SQDI-Konzentrationen hin verschoben. Ein solches Abknicken der Kurve wird auch beobachtet; es läßt sich jedoch nicht quantitativ erfassen, da sich die schnelle Deaminierung diesem Effekt überlagert.

Die Werte der Gleichgewichtskonstanten einiger PPD-Derivate sind später zusammen mit den Geschwindigkeitskonstanten der Disproportionierung (Tab. 9) angegeben.

5.2. Aufstellung des Geschwindigkeitsgesetzes

5.2.1. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen an PPD und QDI

Bei konstantem $\text{pH} = 4,30$ wurde die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Hin-Reaktion



von den Konzentrationen an PPD und QDI untersucht (Abb. 27), wobei das zur Radikalbildung erforderliche Proton in (26) zunächst nicht berücksichtigt wird, d.h. k_3 ist 2. Ordnung.

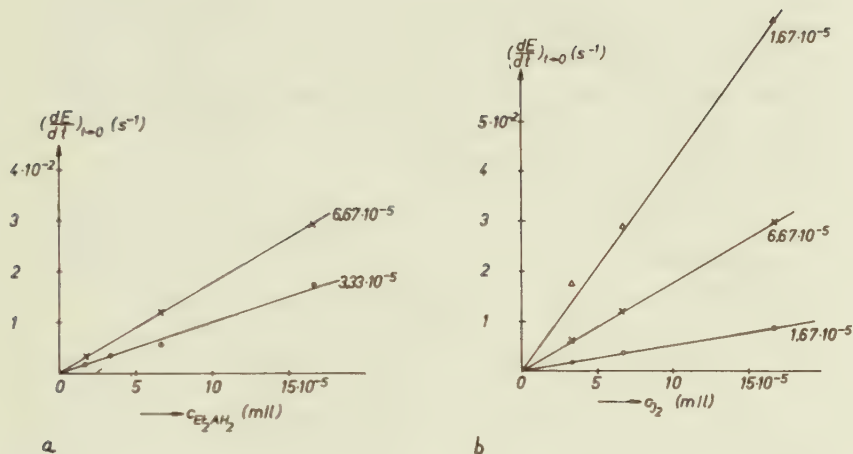


Abb. 27 Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Synproportionierung bei N,N-Diäthyl-3,5-Dimethyl-PPD bei pH 4,30

- a) von der Konzentration an PPD bei konstantem [QDI]
 b) von der Konzentration an QDI bei konstantem [PPD]

Es ergab sich eine lineare Abhängigkeit. Damit gilt ein Geschwindigkeitsgesetz der Form

$$\frac{d[R_2SH_2^+]}{dt} \sim [R_2AH_2] \cdot [R_2QH^+] \quad (27)$$

5.2.2. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von pH-Wert und Puffer

Aufgrund der Ergebnisse über die Gleichgewichtskonzentration an Radikal (Kap. 5.1.) wurde ein einfacher Zusammenhang zwischen $[H^+]$ und der Reaktionsgeschwindigkeit vermutet. In Abb. 28 sind die Ergebnisse verschiedener Messungen darge-

gestellt, bei denen der pH-Wert durch Citrat- bzw. Phosphatpuffer bzw. durch HCl eingestellt wurde. Die Oxidation wurde, wie bei allen Messungen zur Synproportionierung, mit Jod durchgeführt. Da dieses bei $\text{pH} < 5$ zu langsam reagierte, wurde bei allen Messungen das QDI bei $\text{pH} 7,5$ erzeugt; anschließend wurde durch Zumischen von Puffer oder Säure der gewünschte pH-Wert eingestellt und das PPD zugegeben.

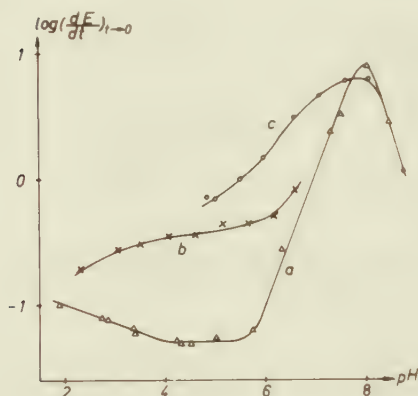


Abb. 28 Vergleich der Anfangsgeschwindigkeit der Synproportionierung bei verschiedenen pH-Werten bei N,N-Diäthyl-PPD, $c = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$, $[\text{QDI}] = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$.

- a) in ungepufferter Lösung
- b) in 0,033m Citratpuffer
- c) in 0,022m Phosphatpuffer

Wie Abb. 28 zeigt, ergaben sich eine nichtlineare Abhängigkeit von $[\text{H}^+]$ und eine starke Abhängigkeit von der Art des verwendeten Puffers.

Da zunächst vermutet wurde, daß eventuell die unterschiedliche Ionenstärke für den Puffereinfluß verantwortlich sein könnte, wurde die Abhängigkeit der Synproportionierungsgeschwindigkeit von der Ionenstärke und von der Pufferkonzentration bei konstantem pH untersucht (Abb. 29).

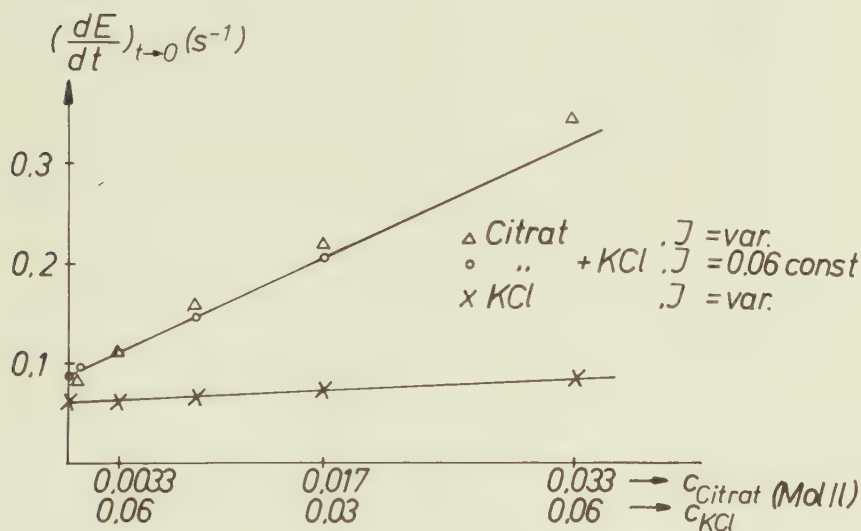


Abb. 29 Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Synproportionierung bei N,N-Diäthyl-PPD von Ionenstärke und Pufferkonzentration der Lösung bei pH 4,50;
 $[PPD] = 6,7 \cdot 10^{-5}$, $[QDI] = 3,3 \cdot 10^{-5} m/l$.

Es wurde zwar eine Beschleunigung der Reaktion durch Erhöhung der Ionenstärke gefunden (Abb. 29, KCl-Einfluß), der Effekt, der durch Pufferzusatz bewirkt wurde, war jedoch viel größer. Es ergab sich eine lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Citratpuffers; für

Phosphatpuffer wurde eine analoge, noch steilere Gerade gefunden.

Um den Einfluß von Puffern auf die Synproportionierung auszuschalten, wurden Untersuchungen in ungepufferter Lösung vorgenommen, wobei der pH-Wert durch HCl bzw. KOH eingestellt wurde (Abb. 30).

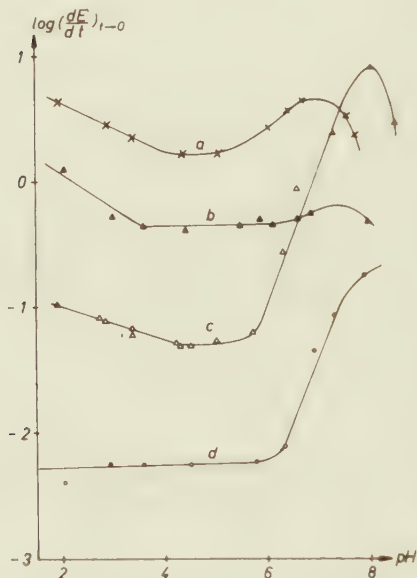


Abb. 30 pH-Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit der Synproportionierung bei verschiedenen PPD-Derivaten.

[PPD] = $6,7 \cdot 10^{-5}$, [QDI] = $3,3 \cdot 10^{-5}$ m/l, in ungepufferter Lösung

a) N,N-Dimethyl-PPD

b) N,N-Dimethyl-3,5-Dimethyl-PPD

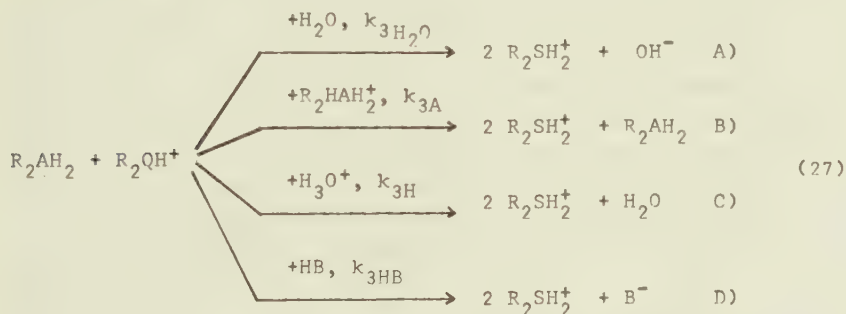
c) N,N-Diäthyl-PPD

d) N,N-Diäthyl-3,5-Dimethyl-PPD

Wie aus Abb. 30 zu ersehen ist, verhalten sich die untersuchten PPD-Derivate alle ähnlich, so daß die gefundene komplizierte Abhängigkeit der Synproportionierung von $[H^+]$, Puffer und Ionenstärke nicht ein spezifischer Effekt beim zuerst untersuchten N,N-Diäthyl-PPD sein kann.

Die Resultate weisen auf eine allgemeine Säurekatalyse bei der Synproportionierung hin, indem das nach (26) zur Radikalbildung erforderliche Proton im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion von einer Säure geliefert wird. Als H^+ -Überträger kommen unter den verwendeten Reaktionsbedingungen je nach pH-Wert H_3O^+ , H_2O , Pufferionen HB, sowie das protonierte PPD ($R_2HAH_2^+$) selbst in Frage.

Die Synproportionierung, also die Hinreaktion in Gl. (26), verläuft somit über mehrere Parallelreaktionen:



Die Geschwindigkeitskonstante k_3 der Gesamtreaktion setzt sich dann zusammen aus den Anteilen der einzelnen Parallelreaktionen:

$k_3 = \sum_i k_{3i} \cdot c_i$, wobei über alle in der Lösung vorkommenden H^+ -Überträger mit ihren Konzentrationen c_i zu summieren ist. Die k_{3i} sind dabei formal dritter Ordnung.

Da diese Konzentrationen in unterschiedlicher Weise vom pH-Wert abhängen, kann sich kein einfacher (linearer) Zusammenhang zwischen $[H^+]$ und der Reaktionsgeschwindigkeit ergeben, sondern nur ein komplizierter, wie in den Abb. 28 und 30 dargestellt.

Bei $pH \gg (pK_A + 1)$ des PPDs liegt dieses weitgehend unprotoniert als R_2AH_2 vor. Da $[H_2O]$ ebenfalls konstant ist, muß die Teilreaktion A) in diesem pH-Bereich pH-unabhängig sein. Die Geschwindigkeit der Teilreaktion B) hingegen nimmt bei $pH \gg (pK_A + 1)$ mit steigendem pH ab, da die Konzentration des H^+ -Überträgers $R_2HAH_2^+$ abnimmt.

Für $pH \leq (pK_A - 1)$ nimmt die Geschwindigkeit der Reaktionen A) und B) linear mit wachsendem $[H^+]$ ab, denn nach (3) ist $[R_2HAH_2^+]$ ebenso wie $[H_2O]$ konstant, während $[R_2AH_2]$ nach Gl. (3) abnimmt. Im Übergangsbereich von $(pK_A - 1)$ zu $(pK_A + 1)$ strebt die Reaktion A) der konstanten Grenzgeschwindigkeit bei $pH \gg (pK_A + 1)$ zu, während Reaktion B) ein Maximum der Geschwindigkeit durchläuft.

Die pH-Abhängigkeit der Reaktion C) (mit H_3O^+) ist wiederum anders: Bei $pH \gg (pK_A + 1)$ verlangsamt sie sich analog zu B); im Gegensatz zu B) wird sie mit sinkendem pH aber immer schneller und erreicht für $pH \leq (pK_A - 1)$ des PPDs eine konstante Grenzgeschwindigkeit, da die Abnahme von $[R_2AH_2]$ nach (3) durch eine entsprechende Zunahme von $[H^+]$ kompensiert wird.

Die Geschwindigkeit der Reaktion D) schließlich hängt nach

$$[HB] = K_B \cdot [B] \cdot [H^+] = [B]_0 \cdot \frac{K_B \cdot [H^+]}{1 + K_B \cdot [H^+]} \quad \text{von } [H^+] \text{ und der}$$

Pufferkonstante K_B ab; für $pH < (pK_A - 1)$ und $< pK_B$ des Puffers ergibt sich eine lineare Abnahme mit wachsendem $[H^+]$; wenn die Abnahme von $[R_2AH_2]$ hingegen gerade durch die Zunahme von $[HB]$ kompensiert wird, ist die Reaktion D) pH-unabhängig.

Aus der diskutierten pH-Abhängigkeit der einzelnen Parallelreaktionen ergibt sich, daß bei hohem pH ($\gg pK_A$) hauptsächlich die Reaktionen A) und B) ablaufen, während die Reaktionen C) und evtl. D) zu vernachlässigen sind. Da A) und B) mit sinkendem pH immer langsamer werden, läuft ab einem gewissen pH $\ll pK_A$ der Hauptteil der Gesamtreaktion nach C) ab, da diese Reaktion in einem bestimmten Bereich pH-unabhängig ist. Der Puffereinfluß schließlich hängt noch von K_B ab; da er die Diskussion unübersichtlich macht, soll er später getrennt behandelt werden.

Wie die Abb. 30 zeigt, sind die Kurven der pH-Abhängigkeit der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit aus mehreren Abschnitten zusammengesetzt, die auf die vorher diskutierten Parallelreaktionen A), B) und C) zurückgeführt werden können. Bei pH $\gg pK_A$ nimmt die Geschwindigkeit der Synproportionierung mit steigendem pH ab, was den Einfluß von B) zeigt. Im pH-Bereich $5 < pH < (pK_A - 1)$ dominieren die stark pH-abhängigen Reaktionen A) und B), so daß sich die Gesamtreaktion mit sinkendem pH verlangsamt. Der entsprechende Abschnitt der Kurven (mit Richtungsfaktor 1) ist bei den untersuchten N,N-Dimethyl-p-Phenylendiaminen besonders deutlich ausgeprägt. Bei ihnen (pK_A ca. 8) gewinnt also die pH-unabhängige Reaktion C) erst spät an Bedeutung (bei pH $\leq (pK_A - 3)$), während bei den N,N-Dimethyl-p-Phenylendiaminen (pK_A ca. 6,5) bereits bei pH $\leq (pK_A - 1)$ der Hauptteil der Reaktion nach C) abläuft. Diese dominiert dann im pH-Bereich $5 > pH > 3,5$.

Wenn bei pH $< pK_{AH}$ (etwa 2,5 bei allen PPD-Derivaten) infolge des Auftretens von $R_2HAH_3^{2+}$ nach (4) die Konzentration an unprotoniertem R_2AH_2 noch kleiner wird, ergibt sich bei allen vier Parallelreaktionen eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkendem pH; diese kann durch Hinzunahme eines Terms mit $R_2HAH_3^{2+}$ als Protonenüberträger zwar abgeschwächt werden, aber prinzipiell kann keine der angeführten Reaktionen im stark Sauren mit sinkendem pH schneller werden.

Im stark Säuren sollte dann aus dem Verhalten von A), B) und C) eine Verlangsamung der Synproportionierung zu erwarten sein. Wie die Abb. 30 zeigt, wird aber eine leichte Beschleunigung gemessen. Da diese nicht durch die Reaktionen A), B) und C) zu erklären ist, und auch nicht durch Hinzunahme von $R_2HAH_3^{2+}$ als Protonenüberträger, muß in diesem pH-Bereich eine weitere Parallelreaktion angenommen werden, in der auch einfach protoniertes $R_2HAH_2^+$ mit P_2OH^+ reagiert. Dabei ist weiterhin eine säurekatalysierte Protonenübertragung als geschwindigkeitsbestimmender Schritt anzunehmen (vgl. S. 35), denn sonst könnte die Reaktion mit sinkendem pH nicht schneller werden, da $R_2HAH_2^+$ etwa konstant ist. Es gilt also



Wegen des niedrigen pH-Werts ist dabei eine Protonenübertragung überwiegend durch H_3O^+ anzunehmen. Da bei $pH < pK_{AH}$ die Konzentration des $R_2HAH_2^+$ nach (4) infolge der Bildung von nicht reaktionsfähigem $R_2HAH_3^{2+}$ abnimmt, resultiert insgesamt nur ein schwacher Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit.

5.3. Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der Synproportionierung

Der Reaktionsablauf ist durch diesen Mechanismus aus fünf Parallelreaktionen nicht nur qualitativ zu beschreiben, sondern auch quantitativ durch Angabe der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Teilreaktionen zu erfassen. Nach (27) gilt

$$\begin{aligned} \frac{d[R_2SH_2^+]}{dt} = & 2 \cdot [R_2AH_2] \cdot [R_2OH^+] \cdot (k_{3H_2O} \cdot [H_2O] + k_{3A} \cdot [R_2HAH_2^+] + \\ & + k_{3H} \cdot [H^+] + k_{3HB} \cdot [HB] + k_{3DH} \cdot K_A \cdot [H^+]^2) \end{aligned} \quad (28)$$

Dabei wurde der letzte Term $k_{3DH} \cdot [R_2HAH_2^+] \cdot [P_2QH^+] \cdot [H^+]$ mit (3) umgeformt. Der Faktor 2 in der Gleichung kommt daher, daß aus je einem R_2AH_2 und R_2QH^+ zwei Radikale $R_2SH_2^+$ entstehen.

Wie aus der Abb. 30 ersichtlich ist, läuft bei allen PPD-Derivaten bei pH 4,5 in ungepufferter Lösung hauptsächlich die Reaktion C) ab, wodurch sich der Ausdruck $\sum k_{3i} \cdot c_i$ in der Klammer in Gl. (28) zu $k_{3H} \cdot [H^+]$ vereinfacht. Die Differentialgleichung der Synproportionierung lautet in diesem Fall, wenn man zur exakten Auswertung auch die Rückreaktion nach (26) berücksichtigt:

$$\frac{d[R_2SH_2^+]}{dt} = 2 \cdot [R_2AH_2] \cdot [R_2QH^+] \cdot k_{3H} \cdot [H^+] - 2 \cdot k_{-3} \cdot [P_2SH_2^+]^2 \quad (29)$$

Aus der Stöchiometrie ergeben sich die Summenformeln

$$c_0 = [R_2AH_2] + [R_2HAH_2^+] + [R_2SH_2^+] + [R_2QH^+], \quad (30)$$

wobei c_0 die Ausgangskonzentration an PPD ist, und

$$[J_2]_0 = [R_2QH^+] + 0,5 \cdot [R_2SH_2^+] \quad (31)$$

Mittels (30) und (31) lassen sich $[R_2AH_2]$ und $[R_2QH^+]$ aus der Differentialgleichung (29) eliminieren. Ersetzt man noch k_{-3} durch k_{3H}/K_3 , wobei K_3 die Gleichgewichtskonstante aus (24) ist, so erhält man eine Differentialgleichung 2. Ordnung in $[R_2SH_2^+]$:

$$\begin{aligned} \frac{d[R_2SH_2^+]}{dt} = & 2 \cdot k_{3H} \cdot \frac{c_0 - [J_2]_0 - 0,5 \cdot [R_2SH_2^+]}{1 + K_A \cdot [H^+]} \cdot ([J_2]_0 - 0,5 \cdot [R_2SH_2^+]) \cdot [H^+] - \\ & - 2 \cdot \frac{k_{3H}}{K_3} \cdot [R_2SH_2^+]^2 \end{aligned} \quad (32)$$

Diese Differentialgleichung ist nach Partialbruchzerlegung direkt integrierbar und liefert einen Ausdruck

$$y = k_{3H} \cdot t + \text{const.} , \quad (33)$$

$$\text{wobei } y = \frac{1+K_A \cdot [H^+]}{\sqrt{b^2-4ac}} \cdot \ln \left| \frac{2a[R_2SH_2^+] + b - \sqrt{b^2-4ac}}{2a[R_2SH_2^+] + b + \sqrt{b^2-4ac}} \right| \quad (34)$$

Darin ist zur Abkürzung $a = 0,5 \cdot [H^+] - 2 \cdot (1+K_A \cdot [H^+]) \cdot \frac{1}{K_3}$,

$b = -c_0 \cdot [H^+]$, $c = [J_2]_0 \cdot [H^+] \cdot (c_0 - 0,5 \cdot [J_2]_0)$ gesetzt.

Trägt man y , das aus der Konzentration an $R_2SH_2^+$ zu berechnen ist, gegen t an, so erhält man eine Gerade mit Steigung k_{3H} (Abb. 31).



Abb. 31 Ermittlung von k_{3H} nach (33) und (34) aus einer Messung der Synproportionierung bei N,N -Diäthyl-PPD, $[PPD] = 6,7 \cdot 10^{-5}$, $[ODI] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$, $pH = 4,32$.

Man hat so die Möglichkeit, durch Messung des Konzentrationsverlaufs des Radikals (bei 550 nm) während der Synproportionierung in ungepufferter Lösung bei pH 4 - 4,5 die Geschwindigkeitskonstante k_{3H} sehr genau zu ermitteln. Dies wurde bei den in der Abb. 30 gezeigten PPD-Derivaten durchgeführt; die Konstanten sind in Tab. 6 angegeben.

Tab. 6 Geschwindigkeitskonstanten k_{3H} ($\frac{1}{\text{mol}^2 \cdot \text{sec}}$) der Synproportionierung bei verschiedenen PPD-Derivaten in ungepufferter Lösung bei pH 4,35

Me_2AH_2	$\text{Me}_2\text{35AH}_2$	Et_2AH_2	$\text{Et}_2\text{35AH}_2$
$2,87 \cdot 10^{11}$	$1,40 \cdot 10^{11}$	$3,90 \cdot 10^{11}$	$1,05 \cdot 10^{11}$

Wie in Kap. 5.2. ausgeführt wurde, hängt es vom pH-Wert ab, über welche der Parallelreaktionen (27) A) - E) der Hauptteil der Radikalbildung erfolgt. Bei pH 4 - 4,5 war es fast ausschließlich die Reaktion C), so daß deren Geschwindigkeitskonstante durch Messung in diesem pH-Bereich bestimmt werden konnte. Ganz analog können auch die Konstanten der anderen Teilreaktionen durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einem geeigneten pH-Wert ermittelt werden. Im stark Säuren sind die Reaktionen A) und B) zu vernachlässigen; da k_{3H} schon bekannt ist, läßt sich somit die Konstante der Reaktion E) k_{3DH} , bestimmen.

Bei pH $> (\text{pK}_A - 1)$ dominieren, wie die Abb. 30 zeigt, die Reaktionen A) und B). Damit kann man im pH-Bereich $(\text{pK}_A - 1)$ bis $(\text{pK}_A + 1)$ den Term $(k_{3H_2O} [\text{H}_2\text{O}] + k_{3A} [\text{R}_2\text{HAH}_2^+])$ erhalten.

$$\text{Bei pH-Werten } > (\text{pH}_{\text{KA}} - 1) \text{ kann man } [\text{R}_2\text{HAH}_2^+] = \frac{c_0 \cdot K_A \cdot [\text{H}^+]}{1 + K_A \cdot [\text{H}^+]} \quad (35)$$

setzen, was jedoch nur am Reaktionsbeginn zulässig ist.

Aus der unterschiedlichen pH-Abhängigkeit der Reaktionen A) und P) bei höherem pH ($\gg pK_A$) ergeben sich dann die Werte für k_{3H_2O} und k_{3A} .

Die Messung in gepufferter Lösung liefert dann k_{3HB} , da die anderen k_{3i} bekannt sind. Kommen verschiedene Pufferionen als H^+ -Überträger in Frage, so ist über diese zu summieren, d.h.

$$k_{3HB} \cdot [HB] = \sum_i k_{3HB_i} \cdot [HB_i]$$

Bei Citratpuffer z.B. sind dies je nach pH-Wert H_3Cit , H_2Cit^- , $HCit^{2-}$, bei Phosphatpuffer $H_2PO_4^-$ und HPO_4^{2-} . Da bei gegebenem pH die Konzentrationen der einzelnen Ionensorten aus den Pufferkonstanten zu berechnen sind, läßt sich der Term $k_{3HB} \cdot [HB]$ in die einzelnen Glieder $k_{3HB_1} \cdot [HB_1]$, $k_{3HB_2} \cdot [HB_2]$ usw. aufschlüsseln. Nimmt man Messungen vor bei mindestens so vielen pH-Werten wie k_{3HB_i} vorkommen, so erhält man ein lineares Gleichungssystem, aus dem die k_{3HB_i} zu ermitteln sind.

Das Auftreten verschiedener Pufferionen als H^+ -Überträger ist zugleich dafür verantwortlich, daß bei den Kurven der Abb. 29 nie ein Teilstück auftritt mit Steigung 1, die einem linearen Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsendem $[H^+]$ entspräche. Dies wäre der Fall, wenn alle Pufferionen protoniert vorliegen. Bei den betrachteten Systemen (Citrat- und Phosphatpuffer im pH-Bereich 4-8) erfolgt die restlose Protonierung erst im stark Säuren, so daß im untersuchten pH-Bereich immer eine Überlagerung mehrerer Terme (s. oben) gefunden wird.

Bei N,N-Diäthyl-PPD wurde die beschriebene Aufschlüsselung der Gesamtkonstante k_3 durchgeführt; die Werte sind in Tab. 7 angegeben.

Tab. 7 Geschwindigkeitskonstanten ($\frac{l^2}{\text{Mol}^2 \cdot \text{sec}}$) der Teilreaktionen der Synproportionierung bei N,N-Diäthyl-PPD.

$k_{3\text{H}_2\text{O}} = 6 \cdot 10^3$	$k_3(\text{H}_3\text{Cit}) = 8,7 \cdot 10^{10}$	$k_3(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 7 \cdot 10^8$
$k_{3\text{A}} = 1 \cdot 10^{10}$	$k_3(\text{H}_2\text{Cit}^-) = 1,5 \cdot 10^9$	$k_3(\text{HPO}_4^{2-}) = 5,2 \cdot 10^7$
$k_{3\text{H}} = 3,9 \cdot 10^{11}$	$k_3(\text{HCit}^{2-}) = 7,8 \cdot 10^7$	
$k_{3\text{HD}} = 2,6 \cdot 10^{11}$		

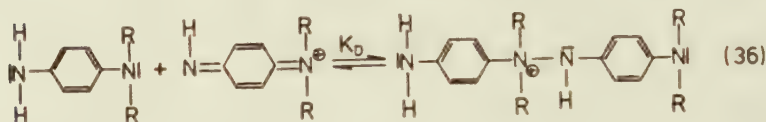
x) Diese Werte sind Näherungswerte, da sie bei $\text{pH} = \text{pK}_\text{A} + 1$ ermittelt wurden. Die Gleichgewichtskonzentration des Radikals ist dort klein (Abb. 26) und die Reaktion sehr schnell, so daß die Aufschlüsselung in $k_{3\text{H}_2\text{O}}$ und $k_{3\text{A}}$ schwierig ist.

5.4. Der Mechanismus der Synproportionierung

Nach Gl. (26) sollte man den reaktiven Zusammenstoß von R_2AH_2 mit R_2QH^+ als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Synproportionierung erwarten. Die kinetischen Messungen ergaben jedoch einwandfrei, daß dieser eine Protonenübertragung durch allgemeine Säurekatalyse ist. Somit ist die Frage zu klären, auf welches Substrat die Säure im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ihr Proton überträgt.

Zunächst ist die Möglichkeit denkbar, daß eine Protonierung des QDI's durch HB der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, nach dem das $\text{R}_2\text{QH}_2^{2+}$ sofort mit PPD unter Elektronenübertragung weiterreagiert. Bei hohem pH ist eine Protonierung des QDI's aber sehr unwahrscheinlich, da das QDI einen pK_A -Wert $\ll 3$ hat /14/; in saurer Lösung führt sie zur Abspaltung der NH-Gruppe (saure Deaminierung). Damit dürfte diese Möglichkeit nicht mehr in Frage kommen.

Da ein Dreierstoß $R_2AH_2 + R_2QH^+ + HB$ äußerst unwahrscheinlich ist, bleibt als Alternative nur die Annahme, daß ein sehr schnell eingestelltes Gleichgewicht zwischen PPD und QDI und einem daraus gebildeten Dimeren existiert:



Schema 12 Anlagerungsgleichgewicht von p-Phenylendiamin und Chinondiimin

$$K_D = \frac{[D^+]}{[R_2AH_2] \cdot [R_2QH^+]},$$

wobei das Dimere D^+ auch anders gebaut sein kann, z.B. nach Art des Chinhydrons.

Auch Baetzold und Tong /15/ fanden, daß eine säurekatalysierte Protonenübertragung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist. Sie nahmen an, daß Protonen- und Elektronenübertragung gleichzeitig verlaufen, wobei die Ringe des PPDs und QDIs in parallelen Ebenen liegen (chinhydronähnliche Struktur). Da ein Dreierstoß des HB mit zufällig in geeigneter Orientierung liegendem PPD und QDI extrem unwahrscheinlich ist, führt auch ihre Annahme auf die Existenz eines Gleichgewichts zwischen PPD, QDI und einem daraus gebildeten Dimeren.

Da dieses Dimere nur in kleinen Konzentrationen auftritt, ist es spektralphotometrisch nicht nachzuweisen. Für $[R_2AH_2] = [R_2QH^+] = 1 \cdot 10^{-4}$ m/l ergibt sich z.B. selbst mit dem maximal möglichen $\epsilon_{D^+} = 2 \cdot 10^4$ l/m·cm (Chinhydrontyp) bei einer Schicht-

dicke 1 cm der Meßzelle eine Extinktion

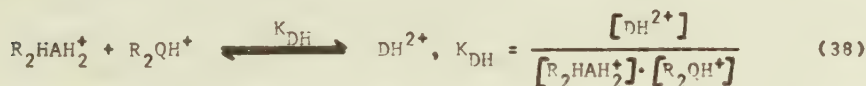
$E_D \leq K_D \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^4 = K_D \cdot 2 \cdot 10^{-7}$, so daß auch noch bei einer Gleichgewichtskonstante $K_D = 10^3 \text{ l/m}$ des Dimeren dieses nicht zu finden ist. Der Befund, daß bei den Messungen keine Bande auftrat, die einem solchen Dimeren zugeordnet werden könnte, spricht also nicht gegen dessen Existenz, sondern läßt sie offen.

Die in Kap. 5.2. und 5.3. angeführten kinetischen Gesetze werden durch die Annahme des Gleichgewichts (36) nicht berührt. Unter Berücksichtigung von (36) gilt

$$\frac{d[R_2SH_2^+]}{dt} = (\sum k_{3i}' \cdot c_i) \cdot [D^+] = (\sum k_{3i}' \cdot c_i) \cdot K_D \cdot [R_2AH_2] \cdot [R_2QH^+], \quad (37)$$

wobei über alle in der Lösung vorkommenden H^+ -Überträger zu summieren ist.

Die Teilreaktion (27) entspricht hierbei einer Reaktion eines einfach protonierten Dimeren DH^{2+} , das mit $R_2HAH_2^+$ und R_2QH^+ im Gleichgewicht steht nach



Dieses DH^{2+} ist "an der falschen Stelle", nämlich an einer NR_2 -Gruppe protoniert, so daß zu seinem Zerfall in zwei Radikale ebenso wie bei D^+ noch eine Protonierung durch einen H^+ -Überträger nötig ist. Der Komplex des protonierten PPDs mit QDI wird in viel geringerem Maß gebildet als D^+ . Seine Gleichgewichtskonstante läßt sich abschätzen unter der Annahme, daß die Gleichgewichtskonstante K der Protonierung von D^+ nach



zweite Protonierungskonstante K_{AH} des entsprechenden Entwicklers. Dies ist plausibel, da die Systeme sehr ähnlich sind und eine Delokalisierung der positiven Ladungen nicht möglich ist. Damit ergibt sich

$$K_{DH} = \frac{[DH^{2+}]}{[R_2HAH_2^+] \cdot [R_2OH^+]} = \frac{K \cdot [D^+] \cdot [H^+]}{[R_2AH_2] \cdot K_A \cdot [H^+] \cdot [R_2OH^+]} = K_D \cdot \frac{K}{K_A} \approx 10^{-5} \cdot K_D$$

Hieraus wird ersichtlich, weshalb die Reaktion (27E) bzw. (39) erst bei sehr niedrigem pH eine Rolle spielt.

Vergleicht man die Ausdrücke (23) und (37), so zeigt sich, daß sie sich formal nur um den Faktor K_D unterscheiden. Wegen $k_{3i} = k'_{3i} \cdot K_D$ sind die "echten" Geschwindigkeitskonstanten k'_{3i} der Reaktionen $D^+ + R_{2i} \rightarrow ? R_2SH_2^+ + R_i$ zweiter Ordnung, während die k_{3i} dritter Ordnung sind.

Also enthalten alle in den Tab. 6 und 7 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten implizit diesen Faktor K_D , der spezifisch für das jeweilige PPD-Derivat ist. In Anbetracht der Größe der angegebenen Konstanten ist für K_D bei N,N-Diäthyl-PPD ein Wert $> 10 \text{ l/m}$ am wahrscheinlichsten, da dadurch die absolute Größe der Geschwindigkeitskonstanten etwas verringert wird; ansonsten wäre der Wert $3,9 \cdot 10^{11} \text{ l/m} \cdot \text{sec}$ für k'_{3H} höher als selbst bei einer diffusionskontrollierten Reaktion möglich ist (ca. $1,4 \cdot 10^{11} \text{ l/m} \cdot \text{sec}$ bei Neutralisationen, /48/). Es bestand jedoch keine Möglichkeit, K_D einzeln zu ermitteln, so daß es als Faktor in allen Konstanten stehen bleiben muß.

Eine Stütze für den vorgeschlagenen Mechanismus liefert die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Ionenstärke (Abb. 29). Zusatz von Leitsalz bei pH 4,50 beschleunigt die Reaktion erheblich; so bewirkt die Erhöhung der Ionenstärke von ca. Null auf 0,06 eine Beschleunigung um ca. 50%. Dies ist auf den primären Salzeffekt zurückzuführen. Die Reaktion C), die bei pH 4,50 praktisch als einzige abläuft, erfordert das

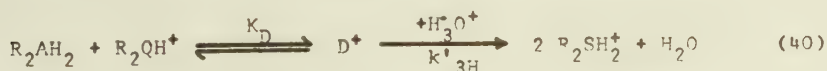
Zusammenstoßen zweier positiv geladener Teilchen ($D^+ + H^+$). Dies wird durch hohe Ionenstärke erleichtert.

Als Effekt der Ionenstärke läßt sich auch eine zunächst merkwürdig erscheinende Beobachtung deuten: Bei der Messung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration an Citrat- und Phosphatpuffer bei konstantem pH war die Beschleunigung bei Erhöhung der Pufferkonzentration in Gegenwart von Leitsalz geringer als durch die gleiche Pufferkonzentration ohne Leitsalz. Dies ist zunächst paradox, da Puffer für sich und Leitsalz für sich allein beide die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen. Betrachtet man jedoch die Teilreaktion $D) D^+ + HB^-$, so wird die Beobachtung verständlich, da Reaktionen zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen durch Erhöhung der Ionenstärke verlangsamt werden.

Der Einfluß von Substituenten am PPD oder QDI auf die Synproportionierungsgeschwindigkeit.

Um über die Natur des Dimeren D^+ Aufschluß zu erhalten, wurden die Einflüsse von Substituenten am PPD oder QDI auf die Synproportionierungskinetik untersucht. Dazu wurden u.a. "gekreuzte Dimere" hergestellt aus einem PPD und einem anders substituierten QDI, indem das eine PPD durch Jod zunächst bei pH 8 vollständig zu QDI oxidiert und anschließend das andere PPD-Derivat zugemischt wurde. Die Messungen wurden alle in ungepufferter Lösung bei 25° C durchgeführt; der pH-Wert wurde durch Zumischen von HCl eingestellt. Um den Einfluß von pH-Änderungen während der Reaktion auszuschalten, wurden die Messungen im flachen Bereich der Kurven der Abb. 30 durchgeführt, wo die Synproportionierungskinetik pH-unabhängig ist.

Die Reaktion verläuft in diesem pH-Bereich fast vollständig nach Gleichung (27C), d.h. über



so daß die gemessene Geschwindigkeitskonstante k_3 etwa $K_D \cdot k'_{3H} \cdot [H^+]$ entspricht.

Bei der Auswertung der "gekreuzten Reaktionen" war das vorher beschriebene Verfahren, die Differentialgleichung zu integrieren, nicht anwendbar. Daher wurden diese Messungen nach der Methode der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit ausgewertet. Zum Vergleich wurden auch die Messungen, bei denen das integrale Verfahren anwendbar war, nochmals nach dieser Methode ausgewertet.

Es gilt dabei

$$\left(\frac{d[R_2SH_2^+]}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = 2 \cdot k_3 \cdot \left(\frac{c_0}{K_A \cdot [H^+]} \cdot [R_2QH^+] \right)_{t=0} \quad (41)$$

Nach
$$\left(\frac{d[R_2SH_2^+]}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = \left(\frac{dE}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} / d \cdot \epsilon_{R_2SH_2^+}$$

ergab sich die Konzentrationsänderung des Radikals aus der bei 550 nm gemessenen Anfangssteigung der Kurven. Bei "gekreuzten" Reaktionen $PPD_1 + QDI_2$ bildeten sich verschiedene Radikale $SQDI_1$ und $SQDI_2$ im Verhältnis 1:1; daher wurde bei der Auswertung der Mittelwert ihrer Extinktionskoeffizienten bei 550 nm verwendet.

Die so erhaltenen Konstanten k_{3H} wurden, da sie $K_D \cdot k'_{3H} \cdot [H^+]$ entsprachen, noch durch $[H^+]$ dividiert.

Wie Tab. 3a zeigt, ergab sich sehr gute Übereinstimmung bei den Ergebnissen der beiden Auswerteverfahren.

Tab. 8 Geschwindigkeitskonstanten k_{3H} ($\frac{l^2}{\text{Mol}^2 \cdot \text{sec}}$) der Synproportionierung verschiedener PPD-Derivate in ungepufferten Lösung bei pH 4,35

a) PPD:	Me_2AH_2	$\text{Me}_2^{35}\text{AH}_2$	Et_2AH_2	$\text{Et}_2^{35}\text{AH}_2$
k_{3H} aus der Anfangssteigung:	$2,5 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$3,8 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{11}$
k_{3H} aus Integration	$2,87 \cdot 10^{11}$	$1,40 \cdot 10^{11}$	$3,90 \cdot 10^{11}$	$1,05 \cdot 10^{11}$

b) Synproportionierung verschiedener PPD-Derivate mit N,N-Dimethyl-Chinondiimin; k_{3H} aus der Anfangssteigung

PPD:	Me_2AH_2	Et_2AH_2	$\text{Et}_2^{35}\text{AH}_2$	$\text{Et}_2^{35}\text{AH}_2$	Me_2AME_2
k_{3H} :	$2,5 \cdot 10^{11}$	$9,6 \cdot 10^{11}$	$1,3 \cdot 10^{12}$	$3,4 \cdot 10^{12}$	$3,8 \cdot 10^{11}$

c) Synproportionierung von N,N-Dimethyl-PPD mit verschiedenen QDI-Derivaten; k_{3H} aus der Anfangssteigung

QDI:	Me_2QH^+	Et_2QH^+	$\text{Et}_2^{35}\text{QH}^+$	$\text{Et}_2^{35}\text{QH}^+$
k_{3H} :	$2,5 \cdot 10^{11}$	$2,0 \cdot 10^{11}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	$8,3 \cdot 10^{10}$

Die Diskussion beschränkt sich auf die in Tab. 8 angegebenen k_{3H} -Werte, da die Protonenübertragung durch H_3O^+ am wenigsten durch sterische Effekte beeinflusst wird, die z.B. bei der Übertragung von H^+ durch Citrat eine Rolle spielen könnten.

Da also der H^+ -Überträger bei allen untersuchten Systemen gleich ist, sind die Unterschiede in den k_{3H} -Werten allein durch die Dimeren bedingt. Diese können unterschiedlich stabil sein, was sich über die Bildungskonstante K_D in k_{3H} niederschlägt, oder sie können unterschiedliche Basizität, d.h. Acceptorereigenschaften für H^+ , haben, was sich in der eigent-

Neben der Geschwindigkeitskonstante $k_{3H} = k_{3H}/k_3$ auswirkt. Beides ist durch die Struktur des Dimeren bedingt, so daß die Variation der Substituenten am p-Terphenyldiamin und am Chinondiimin einige Rückschlüsse auf den Bau des Dimeren zuläßt.

Wie Tab. 8a) zeigt, ist die Synproportionierungskonstante des Et_2AH_2 größer als die des Me_2AH_2 , d.h. die Synproportionierung wird mit zunehmender Substitution der NH_2 -Gruppe beschleunigt. Umgekehrt wirken Substituenten am Kern verzögernd, denn beide 3,5-Dimethyl-PPD-Derivate haben viel kleinere Konstanten als ihre unsubstituierten Homologen.

Diese Werte geben die Summe von zwei Effekten an, denn dabei wurde sowohl die Substitution des PPDs als auch die des QDI variiert. Aufschlußreicher sind die Werte in Tab. 8b und 8c, wo nur die Substitution eines der Reaktionspartner verändert wurde.

Dabei zeigt sich (Tab. 8b), daß beim PPD sowohl zunehmende Substitution am Stickstoff als auch am Kern durch elektronenliefernde Gruppen die Geschwindigkeitskonstante k_{3H} vergrößern; lediglich beim Me_2AH_2 ist dieser Effekt nur schwach ausgeprägt, da sich die Konstante von der des Me_2AH_2 nur um Faktor 1,5 unterscheidet.

Umgekehrt ergibt sich aus Tab. 8c, daß elektronenliefernde Substituenten beim QDI zu einer Verkleinerung der Konstante k_{3H} führen, wobei der Effekt insgesamt erheblich kleiner ist als der beschleunigende Effekt bei Substitution des PPDs.

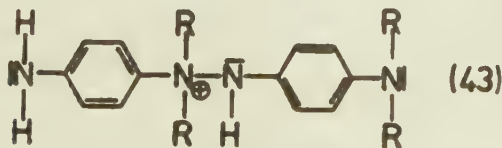
Für die Struktur des Dimeren stehen hauptsächlich zwei Möglichkeiten zur Auswahl, a) ein Komplex nach Art des Chinhydrons, bei dem die Ringe von PPD und QDI in parallelen Ebenen liegen, und b) eine Zwischenverbindung mit einer N-N - Bindung (vgl. 36).

Der Typ a) ist ein Charge-Transfer-Komplex zwischen dem π -Elektronen-System des PPDs und dem ODI als Elektronenacceptor. Als π -Komplex erfolgt seine Bildung sehr rasch /29/, seine Gleichgewichtskonstante dürfte ähnlich der von Chinon mit Anilinderivaten sein, also zwischen 0,5 und 2 (l/m) liegen, was mit der Größenordnung der Konstanten ($k_{3H} \cdot K_D$) verträglich wäre.

Da das PPD durch elektronenliefernde Substituenten ein besserer Elektronendonator, das QDI durch solche Substituenten hingegen ein schlechterer Elektronenacceptor wird, lassen sich auch die gefundenen Substituenteneinflüsse mit der Struktur a) erklären. Lediglich die geringe Zunahme von k_{3H} bei Übergang von Me_2AH_2 auf Me_2AME_2 ist nicht zu deuten, da Me_2AME_2 ein sehr guter π -e⁻-Donator ist und infolgedessen eine mindestens genauso hohe Konstante haben sollte wie Et_2AH_2 .

Die Elektronenübertragung vom PPD auf das ODI ist hingegen sehr leicht zu erklären, da die Elektronensysteme von PPD und QDI ohnehin in Wechselwirkung stehen. Nicht ganz klar ist jedoch, warum die Elektronenübertragung gerade durch eine säurekatalysierte Protonenübertragung auf das System ausgelöst wird.

Dies läßt sich mit der Alternative b) hingegen sehr gut erklären. Nach b) sollte das Dimere eine Struktur gemäß (43)



besitzen. (Angriff des ODIs in der reaktiven Form mit der positiven Ladung an der NH-Gruppe (vgl. Kupplung) auf das "negativere" der beiden Stickstoffatome).

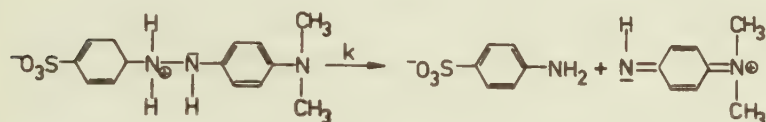
Hier bewirkt eine Protonierung des Brückenstickstoffs, die zu zwei positiven Ladungen an den benachbarten Stickstoffatomen führt, den sofortigen Zerfall des Dimeren unter homolytischer Spaltung der $N-N$ -Bindung, womit gleichzeitig die Frage der Elektronenübertragung geklärt ist.

Die Reaktion des QDI mit dem PPD zeigt Parallelen zur Farbkupplung des QDI mit einem Farbkuppler. Während dort die reaktive NH -Gruppe des QDI an einem elektronenreichen C-Atom angreift /5/, richtet sich hier der elektrophile Angriff in Ermangelung eines geeigneten C-Atoms gegen das elektronenreiche N-Atom der NR_2 -Gruppe. Da das entstehende Dimere (43) kein Proton abspalten kann, wie es bei der Farbkupplung der Fall ist, bleibt es wegen der positiven Ladung instabil. Mit diesem Mechanismus lassen sich auch die gefundenen Substituenteneinflüsse erklären. Beim QDI wird durch elektronenliefernde Substituenten der elektrophile Charakter verringert, was auch auf ein kleineres K_D und k_{3H} führt. Der gleiche Effekt ist bei der Farbkupplung zu beobachten. Die positive Ladung der reaktiven NH -Gruppe wird durch Substituenten in 3,5-Stellung zur NR_2 -Gruppe so stark abgeschwächt, daß kaum noch eine Kupplung erfolgt /49/.

Beim PPD wird durch elektronenliefernde Substituenten sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem QDI erhöht (es wird für dieses "attraktiver"), als auch die positive Ladung am quaternären Stickstoff im Dimeren verringert. Mit Struktur (43) läßt sich auch das Verhalten von Me_2AmE_2 (Tab. 8b) deuten, da der Ersatz einer NH_2 - durch eine $N(CH_3)_2$ -Gruppe in der weit vom Ort der Reaktion entfernten p-Stellung nur geringe Bedeutung hat, während der Ersatz der CH_3 - durch C_2H_5 -Gruppen am reaktiven Stickstoffatom großen Einfluß hat.

Das Dimere (43) ist ein Derivat des Hydrazobenzols. Falls die Radikalbildung aus PPD und QDI über ein derartiges Zwischenprodukt abläuft, sollten sich auch andere Derivate des Hydrazobenzols ähnlich verhalten, d.h. in Radikale spaltbar

sein. Dies ist bei bestimmten Derivaten des Tetraphenylhydrazins auch der Fall, die in unpolaren Lösungsmitteln reversibel in Radikale dissoziieren /50/, /51/. Auf der anderen Seite sollten einfach protonierte Hydrazobenzolderivate auch zu PPD- und QDI-analogen Verbindungen zerfallen können. Ein solcher Zerfall wurde von M. Schellenberger und H. Mollet in anderem Zusammenhang untersucht /16/, /52/, wobei sie Hydrazobenzolderivate verwendeten, die durch Reduktion von Azofarbstoffen, z.B. Methylorange, hergestellt wurden. Sie fanden, daß die Hydrazobenzolderivate bei hohem pH sehr stabil sind, mit sinkendem pH jedoch zerfallen nach einer Kinetik erster Ordnung (Schema 13).



Schema 13 Zerfall von protoniertem Dihydromethylorange nach /16/.

Die Geschwindigkeitskonstante k beträgt bei Dihydromethylorange $1,2 - 1,3 \text{ sec}^{-1}$, d.h. die Reaktion läuft relativ langsam ab. Bei den hier betrachteten Systemen, wo die H-Atome am Stickstoff durch CH_3 - oder C_2H_5 -Gruppen ersetzt sind, müßte der Zerfall viel schneller erfolgen; doch deutet der Befund von Schellenberger und Mollet darauf hin, daß das Dimere die Struktur (43) hat. Sie konnten allerdings nicht finden, daß der Zerfall des Dihydromethylorange reversibel verläuft, denn unter ihren Reaktionsbedingungen oxidierte das entstandene QDI sofort überschüssiges Hydrazobenzol zu Azobenzol, wobei es zu PPD reduziert wurde. Diese Oxidation kann bei (43) nicht stattfinden, da das Dimere am einen Stickstoffatom Substituenten trägt und da es außerdem nur in sehr kleiner Konzentration

vorliegt. Beim unsubstituierten PPD weisen die Meßergebnisse darauf hin, daß evtl. ein substituiertes Azobenzol in geringer Ausbeute entsteht. U.U. würde die Ausbeute bei höherem pH-Wert steigen, jedenfalls haben Bishop und Tong /53/ bei Messungen bei pH > 10 hohe Ausbeute an Azofarbstoffen gefunden.

Hydrazobenzolderivate mit elektronschiebenden Substituenten (z.B. NH_2 -Gruppen) in o- und p-Stellung an den Ringen sind äußerst empfindlich gegen Oxidationsmittel, höhere Temperatur (die zur Disproportionierung in Azobenzole und Aniline führt), und Säuren; Derivate mit elektronenziehenden Substituenten sind beständiger /54/.

Ganz allgemein läßt sich der Zerfall von Hydrazobenzolderivaten durch Säuren erzwingen. Je nach den Substituenten des Hydrazobenzols führt dies zu Disproportionierungsreaktionen /55/, /56/, oder zur bekannten Benzidin-Umlagerung. Diese liefert, wenn die p-Stellungen der Benzolringe unsubstituiert sind, Derivate des Diphenyls; falls sie durch Substituenten blockiert sind, erhält man Derivate des o-Semidins /57/. Der Mechanismus dieser komplizierten Umlagerungen ist trotz vieler Untersuchungen noch keineswegs geklärt; eventuell treten ähnliche Reaktionen auf wie im untersuchten System PPD-QDI- D^+ , falls D^+ die Struktur (43) besitzt. Der Vergleich dieses Systems mit dem des Hydrazobenzols ist außerdem nur bedingt möglich, da das Chinondiimin wie auch das Radikal infolge der vielen Mesomerie-Möglichkeiten relativ stabil, ein Dimeres (43) dagegen durch die positive Ladung an einem Stickstoffatom und die starke Gruppenthäufung im Bereich der N-N - Bindung sehr instabil ist, während beim Hydrazobenzol infolge fehlender Substituenten an den Brückenstickstoff-Atomen die Verhältnisse genau umgekehrt liegen.

Zusammenfassend läßt sich zur Struktur des Dimeren sagen, daß die Meßergebnisse im großen und ganzen mit beiden möglichen Strukturen (Chinhydron-Typ bzw. Hydrazobenzol-Typ (43)) erklärt werden können. Die vorliegenden Experimente sprechen jedoch eher für eine intermediäre N-N-Bindung, zwischen PPD und QDI, die durch Protonierung homolytisch gespalten wird. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion ist, wie bereits Baetzold und Tong /15/ fanden, die Protonenübertragung von einer Säure auf die Zwischenverbindung. Die kinetischen Untersuchungen konnten die von ihnen angegebenen Geschwindigkeitskonstanten, soweit sie auch in dieser Arbeit vorkamen, größenordnungsmäßig bestätigen.

5.5. Die Disproportionierung des Semichinons

Das Gleichgewicht zwischen PPD, QDI und SQDI läßt sich beschreiben durch



Wie im vorhergehenden gezeigt, besteht ein sehr schnell eingestelltes Gleichgewicht zwischen PPD, QDI und dem Dimeren D^+ , so daß an dieser Stelle auch nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Rückreaktion liegen kann. Dafür kommt demnach die Bildung von HD^{2+} aus zwei Radikalen oder die Abspaltung von H^+ aus HD^{2+} in Frage. Aus dem Reaktionsschema (44) und (27) folgt, daß die Disproportionierung basenkatalysiert ist und $k_{-3} = \sum_i k_{-3i} \cdot [Bi]$ gilt, wobei über alle in der Lösung vorkommenden H^+ -Akzeptoren zu summieren ist.

Die Disproportionierung ist allerdings nur sehr schwierig direkt zu untersuchen. Zur Messung der Verschiebung des Gleichgewichts sind die Oxidation des PPDs oder eine Folgereaktion des QDIs nicht schnell genug. Auch die bei der Synproportionierung

angewandte Methode, das Gleichgewicht durch pH-Änderungen zu verschieben, bringt keine brauchbaren Resultate, da beim pH-Sprung nach pH 1 oder 2 die saure Deaminierung des QDIs stört, beim pH-Sprung ins Alkalische die alkalische Deaminierung.

Da andererseits genaue Verfahren zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K_3 und der Geschwindigkeitskonstante k_3 der Synproportionierung zur Verfügung standen, wurde die Geschwindigkeitskonstante k_{-3} der Disproportionierung daraus ermittelt. Unter Berücksichtigung der allgemeinen Säure- und Basenkatalyse

($k_3 = \sum_i k_{3i} [\text{HBi}]$ bzw. $k_{-3} = \sum_i k_{-3i} [\text{Bi}]$) gilt im Gleichgewicht

$$\frac{d[\text{R}_2\text{SH}_2^+]}{dt} = 0 = 2 \cdot k_3 \cdot [\text{R}_2\text{AH}_2] \cdot [\text{R}_2\text{QH}^+] - 2k_{-3} \cdot [\text{R}_2\text{SH}_2^+]^2 \quad (45)$$

Da K_3 üblicherweise in der Form (24) geschrieben wird, ergibt der Term aus (45) nicht K_3 , sondern $K_3 \cdot [\text{H}^+]$.

$$\frac{[\text{R}_2\text{SH}_2^+]^2}{[\text{R}_2\text{AH}_2] \cdot [\text{R}_2\text{QH}^+]} = \frac{k_3}{k_{-3}} = K_3 [\text{H}^+] \quad (46)$$

Da bei pH 4,35 nur die Reaktion (27c) abläuft, vereinfacht sich k_3 zu $k_{3\text{H}} \cdot [\text{H}^+]$, womit sich $k_{-3} = \frac{k_{3\text{H}}}{K_3}$ ergibt.

Damit erhält man mit $k_{3\text{H}}$ aus Tab. 8a die in Tab. 9 angegebenen Werte.

Tab. 9 Gleichgewichtskonstanten K_3 ($\frac{1}{\text{Mol}}$) der Synproportionierung /14/ und Geschwindigkeitskonstanten der Synproportionierung k_{3H} ($\frac{1}{\text{Mol}^2 \cdot \text{sec}}$) und der Disproportionierung k_{-3} ($\frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{sec}}$) bei verschiedenen PPD-Derivaten in ungepufferter Lösung bei pH 4,35.

PPD	Me_2AH_2	$\text{Me}_2\text{35AH}_2$	EtAH_2	Et35AH_2
K_3	$3,5 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^7$	$4,0 \cdot 10^8$	$5,6 \cdot 10^7$
k_{3H}	$2,5 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{11}$	$3,8 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{11}$
k_{-3}	$7,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$	$9,5 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^3$

Infolge der hier verwendeten Definition $k_3 = \sum k_{3i} \cdot [\text{HBi}]$ bzw. $k_{-3} = \sum k_{-3i} \cdot [\text{Bi}]$, wobei über alle in der Lösung vorkommenden H^+ -Überträger HB bzw. H^+ -Akzeptoren B zu summieren ist, sind k_3 und k_{-3} beide noch abhängig von $[\text{H}^+]$ und den Konzentrationen der anderen beteiligten Säuren und Basen, so daß die Ermittlung von k_{-3} aus K_3 und k_3 nur einen Anhaltspunkt für die Geschwindigkeitskonstante ergibt.

6. Fehlerbetrachtung

Die Genauigkeit der in den Tabellen angegebenen Geschwindigkeitskonstanten wird von zwei Faktoren beeinflusst, der Meßgenauigkeit und dem Auswerteverfahren.

6.1. Meßgenauigkeit

Der apparativ bedingte Meßfehler an der Strömungsapparatur (hauptsächlich durch Misch- und Totzeit, Bandbreite des Monochromators) war $\leq 2\%$; die Temperaturkonstanz ($25 \pm 0,1^\circ\text{C}$) war durch genaue Thermostatierung gewährleistet. Die pH-Wert-Messung er-

folgte mit einer Glaselektrode; in ungepufferten Lösungen wurde dabei der Mittelwert aus mehreren Messungen verwendet, so daß c_{H^+} auf mindestens 5% genau war. Der Fehler beim Ansatz der PPD-Lösungen blieb unter der 1 %-Schranke.

Die Konzentration der Jod-Lösungen konnte durch Umsatz mit Überschuß an N,N-Dimethyl-PPD bei pH 4 gemessen werden. Auf Grund der Lage des Synproportionierungsgleichgewichts bei diesem PPD-Derivat erfolgt bei zehnfachem Überschuß an PPD praktisch quantitativ Radikalbildung: Für

$c_o = 5 \cdot 10^{-4}$, $[J_2] = 5 \cdot 10^{-5}$ m/l ergibt sich mit $K_3 = 3,5 \cdot 10^7$ l/m

$$\text{nach } K_3 = \frac{[R_2SH_2^+]^2}{[R_2AH_2] \cdot [R_2QH^+] \cdot [H^+]} \quad \text{eine Radikalkonzentration}$$

von $9,9982 \cdot 10^{-5}$ m/l, d.h. 99,98 % Radikal. Damit geht in die Bestimmung der Jod-Konzentration nur der apparative Fehler ein, der < 2 % ist. Bei Brom und Chlor versagte dieses Verfahren, da wegen Nebenreaktionen keine quantitative Radikalbildung erfolgte. Wegen der hohen Flüchtigkeit dieser Halogene sind Konzentrationsabweichungen bis ca. 10 % möglich. Die Störung der Brom- und Chlormessungen durch Neben- und Folgereaktionen war jedoch viel gravierender, so daß, wie schon erwähnt, die Konstanten bei Brom nur die Größenordnung angeben sollen.

6.2. Auswertegenauigkeit

Bei den Messungen der Oxidation mit Jod bestimmt im wesentlichen die Genauigkeit der Auswertung die Fehlerbreite bei den Konstanten. Die Kinetik der Oxidation und der damit gekoppelten Synproportionierung wird durch ein Differentialgleichungssystem beschrieben, das nicht in geschlossener Form lösbar ist.

Die Auswertung der Kurven mußte daher nach einem Näherungsverfahren erfolgen, wobei die Methode der Anfangssteigung gut geeignet ist. Nach (10) gehen der Meßwert $\frac{dE}{dt}$, die Anfangskonzentrationen an PPD, Jod und H^+ , die Extinktionskoeffizienten von PPD, Jod und QDI sowie K_A in die Berechnung der k_{12} ein. K_A und die ϵ_i wurden spektralphotometrisch auf $\pm 5\%$ genau bestimmt /14/; der Meßwert $\frac{dE}{dt}$ wurde aus den Meßreihen zur pH-Abhängigkeit der Oxidation (vgl. Abb. 9) entnommen mit Fehlerbreite $< 5\%$. Insgesamt ergibt sich so für die Konstanten der Oxidation eine Fehlerbreite $\leq 10\%$.

Bei der Synproportionierung gilt bezüglich $[R_2AH_2]$ und $[J_2]$ ebenfalls das im vorigen Abschnitt gesagte. Dennoch ist die Abschätzung schwieriger, da es sich um eine Folgereaktion handelt, deren Anfangszustand (bes. pH-Wert) nicht immer so genau bestimmbar war wie bei der Oxidation. Außerdem änderte sich bei der Messung in ungepufferter Lösung der pH-Wert und damit die Reaktionsgeschwindigkeit während der Reaktion z.T. erheblich, so daß die Methode der Anfangssteigung nur bedingt anwendbar war, zumal der Anfangs-pH-Wert nur extrapoliert werden konnte. Daher ist die Fehlerbreite i.a. etwas größer als bei den Oxidationskonstanten.

Zur genauen Erfassung auch der Folgereaktionen wurden Programme in der Programmiersprache Fortran erstellt, mit denen das gesamte Differentialgleichungssystem numerisch integriert wird nach dem Verfahren von Lininger-Willoughby /58/. Mit diesen Programmen läßt sich sowohl für gepufferte wie auch für ungepufferte Lösungen der Reaktionsablauf simulieren, wobei die Geschwindigkeitskonstanten vorgegeben werden müssen. Durch Vergleich der so berechneten Konzentration-Zeit-Kurven mit den Meßkurven kann man die Geschwindigkeitskonstanten optimieren /59/.

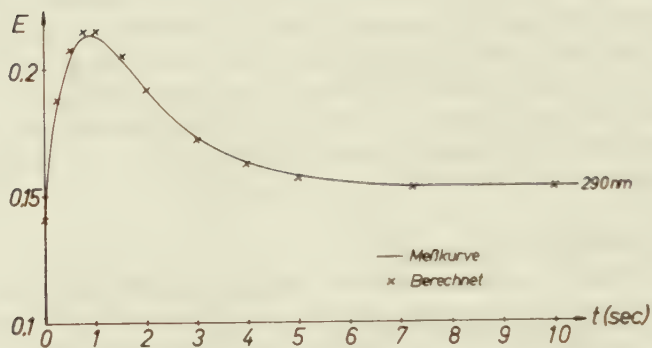


Abb. 32 Vergleich der gemessenen und der durch numerische Integration des Dgl.-Systems berechneten Extinktionen während der Oxidation von N,N-Diäthyl-PPD mit Jod in ungepufferter Lösung bei pH 3,73.

$$[\text{PPD}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ m/l}, [\text{J}_2] = 2,24 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}$$

Parameter der Kurve:

$$\begin{aligned} k_{12} &= 1,1 \cdot 10^9 \text{ l/m} \cdot \text{sec} \\ k_{3\text{H}_2\text{O}} &= 6,0 \cdot 10^3 \text{ l}^2/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \\ k_{3\text{A}} &= 1,0 \cdot 10^{10} \text{ l}^2/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \\ k_{3\text{ii}} &= 3,9 \cdot 10^{11} \text{ l}^2/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \\ k_{3\text{NH}} &= 1,0 \cdot 10^3 \text{ l}^2/\text{m}^2 \cdot \text{sec} \\ \Sigma k_{-3} &= 2,0 \cdot 10^3 \text{ l/m} \cdot \text{sec} \end{aligned}$$

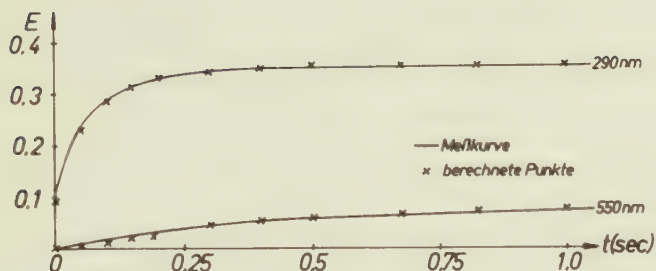


Abb. 33 Vergleich des gemessenen und der durch numerische Integration des Dgl.-Systems berechneten Extinktionen während der Oxidation von N,N-Diäthyl-PPD mit Jod in citratgepufferter Lösung bei pH 5,45.

$$[\text{PPD}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}, [\text{J}_2] = 4,22 \cdot 10^{-5} \text{ m/l}, [\text{Citrat}] = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ m/l}$$

$$\text{Parameter der Kurve: } k_{12} = 1,15 \cdot 10^3 \text{ l/m} \cdot \text{sec},$$

$$k_{3\text{H}_2\text{O}} = 6,0 \cdot 10^3 \text{ l}^2/\text{m}^2 \cdot \text{sec}, \quad k_{3\text{A}} = 1,0 \cdot 10^{10} \text{ l}^2/\text{m}^2 \cdot \text{sec},$$

$$k_{3\text{H}} = 3,0 \cdot 10^{11} \text{ l}^2/\text{m}^2 \cdot \text{sec}, \quad k_{3\text{un}} = 1,0 \cdot 10^3 \text{ l}^2/\text{m}^2 \cdot \text{sec}$$

$$k_{3\text{HB}} = 1,5 \cdot 10^9 \text{ l}^2/\text{m}^2 \cdot \text{sec}, \quad \Sigma k_{-3} = 8,6 \cdot 10^3 \text{ l/m} \cdot \text{sec}$$

Abb. 32 zeigt den Verlauf der gemessenen und der berechneten Extinktionskurven bei der Oxidation von N,N-Diäthyl-PPD mit Jod bei pH 3,73 in ungepufferter Lösung. Aufgrund des PPD-Überschusses ergibt sich fast quantitativ Radikal (vgl. Abb. 24); vorgelagert ist jedoch die Chinondiiminbildung, die am schnellen Anstieg der Kurve zu erkennen ist, während der langsamere Abfall der Radikalbildung entspricht.

In Abb. 33 ist der Verlauf der Extinktionskurven bei 290 nm (λ_{QDI}) und bei 550 nm (λ_{SQDI}) während der Oxidation von N,N-Diäthyl-PPD mit Jod in citratgepufferter Lösung bei pH 5,45 dar-

gestellt. Bei den hier vorliegenden Konzentrationsverhältnissen ergibt sich Überwiegend QDI (vgl. Abb. 24), doch wird die Oxidation nach ca. 0,5 sec sehr langsam, da sowohl $[R_2AH_2]$ wie $[J_2]$ sehr klein sind, so daß das Gleichgewicht auch nach 10 sec noch nicht erreicht ist.

Die Übereinstimmung zwischen den Messungen und den simulierten Kurven, die beide mit den gleichen Parametern berechnet wurden, beweist nochmals, daß die kinetischen Gesetze, auf deren Grundlage die Berechnungen durchgeführt wurden, richtig sind. Außerdem zeigt sich beim Vergleich der als Parameter verwendeten Konstanten mit den in den Tabellen angegebenen Werten, daß die Anwendung der beschriebenen Näherungsverfahren zur Ermittlung der Konstanten berechtigt war und zu sehr guten Ergebnissen führte.

7. Zusammenfassung

Es wurden im pH-Bereich 1 - 8 die Oxidation von p-Phenylendiamin-Derivaten (PPD) mit Jod, Brom und Chlor zu Chinondiimin (QDI) sowie die stets mit der Oxidation gekoppelte Synproportionierung des PPDs mit QDI zu Semichinondiimin-Radikal (SQDI) untersucht.

Die Messungen wurden hauptsächlich an einer Strömungsapparatur, daneben an einem Zweistrahl-Spektralphotometer vorgenommen. Es zeigte sich, daß die Oxidation der PPD-Derivate mit den Halogenen nach einer Kinetik 2. Ordnung verläuft, deren Konstanten bei Jod und Brom bestimmt wurden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist pH-abhängig, da die Oxidation mit Jod bereits durch Einfach-Protonierung des PPDs, die durch Chlor und Brom durch Doppel-Protonierung des PPDs verhindert wird.

Alle drei Halogene greifen bei der Oxidation das PPD am freien Elektronenpaar eines Stickstoffatoms an. Während bei Jod sofort

unter Übergang von zwei Elektronen von PPD auf J_2 , QDI und J^- gebildet werden, sind bei Brom und noch mehr bei Chlor kurzlebige Zwischenprodukte spektralphotometrisch nachweisbar, bei denen es sich um Komplexe mit einer Bindung N-Br bzw. N-Cl handelt. Dieses Verhalten der Halogene ist durch die in der Reihe $X = Cl, Br, J$ abnehmende Stabilität der Bindung N-X in H_2O bzgl. Dissoziation in Ionen zu erklären. Die genaue Untersuchung erwies sich bei Chlor und Brom als sehr schwierig, da infolge der zu hohen Reaktionsgeschwindigkeit bei $pH > 2$ die Untersuchungen bei pH 1 und 2 vorgenommen werden mußten, wo die saure Deaminierung des Chinondiimins stört. Ferner zeigte sich, daß ein beträchtlicher Teil des Broms und Chlors Nebenreaktionen einging, deren Produkte aber spektralphotometrisch nicht identifizierbar waren. Brom und Chlor sind also ungeeignet als Oxidationsmittel zur schnellen und quantitativen Herstellung von QDI aus PPD. Dagegen eignet sich Jod im pH-Bereich $5 < pH < 8$ hervorragend für diesen Zweck.

Bei den Untersuchungen über die Synproportionierung des PPDs mit QDI wurde dementsprechend das QDI durch Oxidation von PPD mit Jod bei pH 7 - 8 hergestellt. Die Kinetik der Synproportionierung war jeweils 1. Ordnung bezüglich PPD und QDI, aber in komplizierter Weise vom pH abhängig.

Zur Erklärung des experimentellen Befunds wird ein Mechanismus vorgeschlagen, nach dem das PPD mit QDI in einem sehr schnell eingestellten Anlagerungsgleichgewicht mit seinem Dimeren $PPD-QDI$ steht. Dieses zerfällt im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt durch allgemeine Säurekatalyse in zwei Radikale. Zwar ist diese Zwischenstufe der Radikalbildung wegen ihrer geringen Konzentration nicht direkt spektralphotometrisch nachzuweisen, doch ist ihre Existenz aus den experimentellen Befunden gesichert. Das Dimere hat vermutlich die Struktur eines substituierten Hydrazobenzols, doch ist auch eine Chinhydronstruktur nicht ganz auszuschließen.

Für diesen Mechanismus wurden die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt, die infolge der allgemeinen Säurekatalyse aus mehreren Termen zusammengesetzt sind.

Durch numerische Integration des Differentialgleichungssystems, das die Oxidation und die damit gekoppelte Synproportionierung beschreibt, wurde der Reaktionsablauf simuliert. Dabei ergab sich sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie.

Literaturverzeichnis

- /1/ L.K.J. Tong, M.C. Glesmann, J.Am.Chem.Soc. 79, 593 (1957)
- /2/ J. Eggers, Z.Elektrochem. 60, 987 (1956)
- /3/ J. Eggers u. H. Frieser, Z.Elektrochem. 60, 372 (1956)
- /4/ R.C. Baetzold, L.K.J. Tong, J.Am.Chem.Soc. 93, 1394 (1971)
- /5/ E. Pelizzetti, I. Saini, J. Phot. Sci. 22, 49 (1974)
- /6/ R. Fischer, H. Sigrist, Phot. Korr., 51, 18 (1914)
- /7/ L. Michaelis, S. Granick, J.Am.Chem.Soc. 65, 1747 (1943)
- /8/ L.K.J. Tong, M.C. Glesmann, Phot. Sci. Eng. 8, 319, (1964)
- /9/ L.K.J. Tong, J.Phys.Chem. 58, 1090 (1954)
- /10/ L.K.J. Tong, M.C. Glesmann, J.Am.Chem.Soc. 78, 5927 (1956)
- /11/ L.K.J. Tong, M.C. Glesmann, R.L. Bent, J.Am.Chem.Soc.
82, 1988 (1959)
- /12/ I.E. LuValle, D.B. Glass u. A. Weissberger, J.Am.Chem.
Soc. 70, 2223 (1948)
- /13/ G. Loos, Dissertation, Universität Erlangen (1975)
- /14/ Persönl. Mitteilung von Dr. U. Nickel, Institut für
Physikal. u. Theoret. Chemie I der Universität Erlangen
- /15/ R.C. Baetzold, L.K.J. Tong, J.Am.Chem.Soc. 93, 1347 (1971)
- /16/ M. Schellenberg, H. Mollet, Helv. 54, 2431 (1971)

- /17/ A. Tockstein, V. Dlask, Coll. Czechoslov. Chem. Commun.
Vol. 36, 1090 (1971)
- /18/ A. K. Sircar, A. K. Ghosh, D. Banerjee, J. Indian Chem.
Soc. 38, 241 (1961)
- /19/ K. Meyer, W. Brune, Z. Wiss. Phot. 46, 174 (1951)
- /20/ L. Michaelis, M. P. Schubert, S. Granick, J. Am. Chem.
Soc. 61, 1981 (1939)
- /21/ M. Eigen u. De Maeyer in Weissberger, Technique of
Organic Chemistry, N.Y. 1963, Bd. VIII/2 S. 895
- /22/ H. Hartridge, F.I.W. Roughton, Proc. Roy.Soc. A104,376(1923)
- /23/ Cotton-Wilkinson, Lehrb. der Anorg. Ch., Verlag Chemie
Weinheim/Bergstr. 1967, S. 532
- /24/ R.E. Connick, Y-T. Chia, J.Am.Chem.Soc. 81, 1280/4 (1959)
- /25/ M. Eigen, K. Kustin, J.Am.Chem.Soc. 94, 1355/61,1359 (1962)
- /26/ J. Kerber, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen (1975)
- /27/ G. Stark, Zulassungsarbeit, Universität Erlangen (1975)
- /28/ C. Davies, J. Chem. Soc. (London) 1938, 2093
- /29/ G. Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe,
Springer Verl. Berlin 1961, S. 32ff, 124ff
- /30/ Mulliken u. Person, Molecular Complexes, Wiley N.Y.1969 S.89
- /31/ R. Foster, Organic Charge-Transfer-Complexes, Acad. Press
London 1969, S. 321f
- /32/ H. Tsubomura, J. Am. Chem. Soc. 82, 40 (1960)
- /33/ R. Foster, Trans. Faraday Soc. 60, 62 (1964)
- /34/ B.Z. Senkowski, G.S. Panson, J. Org. Chem. 26, 943 (1961)
- /35/ R. Foster, Trans. Faraday Soc. 58, 860 (1962)
- /36/ R. Foster, Trans. Faraday Soc. 59, 1059 (1963)
- /37/ G. Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe,
Springer Verl. Berlin 1961, Kap XI

- /38/ Houben-Weyl, Methoden der Org. Ch., 4.Aufl., Thieme Verl.
Stuttgart 1962, Bd. V/4 S. 244, 274
- /39/ C.R. Noller, Lehrb. d. Org. Ch., Springer Verl. Berlin
1960, S. 511
- /40/ Houben-Weyl, Methoden der Org. Ch., 4. Aufl., Thieme Verl.
Stuttgart 1962, Bd.V/4, S. 347
- /41/ R. Foster, Organic Charge-Transfer-Complexes, Acad. Press
London 1969, Kap. 11A
- /42/ G. Briegleb, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe,
Springer Verl. Berlin 1961, S. 165
- /43/ W. Slough, A.R. Ubbelohde, J. Chem. Soc. (London) 1957,
911, 982
- /44/ E.M. Kosower, Progr. in Phys.Org.Chem. Vol.3, Eds. Cohen,
Streitwieser, Jr. and R.N. Taft, Interscience N.Y.1965 S.81
- /45/ R. Schuloff, R. Pollak, Ch. Z. 56, 569 (1932)
- /46/ Houben-Weyl, Methoden der Org. Ch., 4.Aufl., Thieme Verl.
Stuttgart 1962, Bd. V/3 S. 717f
- /47/ Houben-Weyl, Methoden der Org. Ch., 4.Aufl., Thieme Verl.
Stuttgart 1962, Bd. V/3 S. 705f
- /48/ M. Eigen, Z. Elektrochem. 67, 753 (1963)
- /49/ R.L. Bent et al., J. Am. Chem. Soc. 73, 3100 (1951)
- /50/ P.F. Holt, B.P. Hughes, J. Chem. Soc. (London) 1955, 1320
- /51/ F.A. Neugebauer, P.H.H. Fischer, Chem. Ber. 98, 844 (1965)
- /52/ M. Schellenberg, R. Steinmetz, Helv. 52, 431 (1969)
- /53/ C.A. Bishop, L.K.J. Tong, Phot. Sci. Eng. 11, 30 (1967)
- /54/ Houben-Weyl, Methoden der Org. Ch., Thieme Verl.
Stuttgart 1967, Bd. X/2, S. 697, 705, 744
- /55/ P. Jacobson, Liebigs Ann. Chem. 426, 76 (1922)

- /56/ G.S. Hammond, J.S. Clovis, J. Org. Chem. 28, 3283 (1963)
- /57/ E.S. Gould, Mech. u. Struktur in der Org. Ch.,
Verl. Chemie Weinheim/Bergstr. 1962, S. 797ff
- /58/ W. Lininger, R. Willoughby, Efficient Integration Meth.
for Stiff Systems of Ord. Diff. Eq., SIAM. J. Numer.
Anal. 7, 47 (1970)
- /59/ J. Eggers, Z. Elektrochem. 61, 1210 (1957)

Lebenslauf

Am 11.6.1949 wurde ich, Martin Borchardt, als drittes Kind des Posthauptschaffners Vinzent Borchardt und seiner Ehefrau Hedwig, geb. Konieczny, in Coburg geboren. Von 1955 bis 1959 besuchte ich die Volksschule in Meeder bei Coburg. Nach der 4. Klasse trat ich in die Oberrealschule Coburg über; nach dem Umzug meiner Eltern nach Reckendorf bei Bamberg besuchte ich das Clavius-Gymnasium in Bamberg von 1960 bis zum Abitur im Jahr 1968.

Im Wintersemester 1968/69 begann ich an der Universität Erlangen-Nürnberg mit dem Studium der Chemie und Mathematik für das Lehramt an Gymnasien und legte nach dem Wintersemester 1970/71 die Vorprüfung in Mathematik ab. Danach fertigte ich bei Prof. Dr. W. Jaenicke am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Erlangen meine Zulassungsarbeit an zum Thema "Numerische Lösungen von Differentialgleichungen zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen". Nach der wissenschaftlichen Prüfung für das Lehramt an Gymnasien im Herbst 1973 begann ich ebenfalls am Institut für Physikalische Chemie bei Prof. Dr. W. Jaenicke mit der vorliegenden Arbeit.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hegl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990